ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

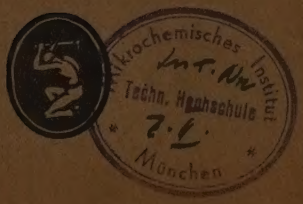
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

ERSTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Holleck, L., Die polarographische Bestimmung des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden (mit 8 Abbildungen) 1

Müller, Horst und **Fricke, R.,** Über die Titration von Blei mit Palmitat . 9

Fricke, R. und **Sammet, R.,** Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Blei mit Kaliumchromat 13

Wanag, G., Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Bindon . . 21

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Laboratoriumsgeräte aus Gold-Platin (K. W. Fröhlich. W. Grünewald) 35

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

MIT 61 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

ZK
1946 K 3108

Inhalt des 126. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Asmus, E., Über die Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe beim „Leifo" (mit 2 Abbildungen) 161

Bielenberg, W. und **Kühn, K.,** Über die Anwendung eines elektrometrischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Oxybenzolen (mit 1 Abbildung) 88

Brüggemann, Joh., Über eine Rührelektrode mit Schleifkontakt (mit 1 Abbildung) 296

Castiglioni, A., Nachweis von Bleitetraäthyl 60

Castiglioni, A., Gravimetrische Bestimmung von Eisen$_{III}$-cyanid- neben Eisen$_{II}$-cyanid-Ionen 61

Drăgulescu, C. und **Laţiu, E.,** Die konduktometrische Titration des Bleis mit Jodat (mit 1 Abbildung) 63

Drăgulescu, C. und **Laţiu, E.,** Die potentiometrische Titration des Bleis mit Jodat (mit 1 Abbildung) 67

Dravnieks, A., Die polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan in Firnissen und Lacken (mit 3 Abbildungen) . . . 300

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen VI 134

Epha, H., Ein Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung 241

Fricke, R. und **Sammet, R.,** Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Blei mit Kaliumchromat 13

Fuchs, P., Das Einheitsverfahren der indirekten Analyse in der Praxis . 243

Fuchs, P., Schnellverfahren zur vereinfachten Bestimmung der Gärungssäuren, einschließlich Ameisensäure, in Gärungsmaterialien . . . 289

Gastinger, E., Beitrag zur analytischen Chemie des Galliums 373

Geilmann, W., Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Fällung des Rheniums verschiedener Wertigkeit als Sulfid . . . 418

Geilmann, W. und **Lange, G.,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Abscheidung und Bestimmung des Rheniums als Sulfid (mit 3 Abbildungen) 321

Grote, Fr., Die adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats und ihre Auswirkung auf die analytische Bestimmung des Bleis als Bleichromat (mit 1 Abbildung) 129

Halla, F. und **Windmaisser, F.,** Antimonbestimmung 218

Hoffmann, J., Über Uran und uranähnliche Fluorescenzen 369

Holleck, L., Die polarographische Bestimmung des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden (mit 8 Abbildungen) 1

Klatt, W. und **Dozinel, Ch.,** Der Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Eisen- und Manganbestimmung (mit 1 Abbildung) 97

Kocsis, E. A., Kallós, J. F., Zádor, Gy. und **Molnár, L.,** Lumineszenz-Titrationen III. Über die Titration von Blei- und Quecksilber-Ionen bzw. über das Titrieren mit diesen Substanzen 452

Seite

Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und Kallós, J. F., Luminescenz-Titrationen. I. Über Titration von Silber-Ionen und mit Silbernitrat . . . 138

Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und Kallós, J. F., Luminescenz-Titrationen II. Titrationen von Haloid-Ionen und anderen, ähnlich wirkenden Ionen nebeneinander 177

Krause, H., Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphat- und des Zink-Ions 404

Laţiu, E., Die Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie . . . 184

Liesegang, R. E., Capillar-Analyse I 172

Liesegang, R. E., Capillar-Analyse II 334

Müller, Horst und Fricke, R., Über die Titration von Blei mit Palmitat . 9

Pfeiffer, H., Eine colorimetrische Bestimmung von Eisen in Chrombädern (mit 1 Abbildung) 81

Richter, F., Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin-R. I. Teil (mit 4 Abbildungen) 426

Ruziczka, W., Beitrag zur jodometrischen Bestimmung organischer Säuren und Hydrolysate 94

Schaaf, E., Die Anwendung der Schneider-Destillation zur Bestimmung kleiner Arsenmengen (mit 3 Abbildungen) 298

Schleicher, A., Quantitative Bestimmung von Blei, Nickel, Kobalt, Zinn und Antimon durch innere Elektrolyse 412

Schulek, E. und Rózsa, P., Beiträge zur quantitativen Bestimmung des α-Tocopherols, des 2,3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′,7′,11′,15′-tetramethyl-hexadecyl]-p-benzochinons („Tocopherochinons") und des Acetyl-α-tocopherols, insbesondere des letzteren in öliger Lösung 253

Spálenka, M., Eine direkte polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung in cyankalischen Lösungen (mit 5 Abbildungen) . . 49

Strebinger, R., Ein Brenner für mikrochemisches Arbeiten (mit 1 Abbildung) 133

Szabó, Z., Beiträge zur Gasanalyse. I. Gasanalyse durch Druckmessung (mit 1 Abbildung) 219

Szabó, Z. und Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse. II. Die Bestimmung des Acetylens 221

Szabó, Z. und Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse. III. Die Bestimmung von Äthylen 246

Volmer, W. und Fröhlich, F., Die Bestimmung geringer Sulfatmengen durch Trübungsmessung (mit 3 Abbildungen) 401

Wanag, G., Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Bindon . . 21

Zimmermann, W., Eine exakte maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in sulfidischen Erzen und deren Abbränden (mit 2 Abbildungen) 209

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler. K. Fresenius. R. Fresenius. O. Fuchs. R. Klockmann. Edith Kroupa.

Laboratoriumsgeräte aus Gold-Platin (K. W. Fröhlich. W. Grünewald) 35

Seite

Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse (D. F. Hayman. H. K. Alber) [mit 1 Abbildung] . . 72

Literatur (G. Schwarzenbach) 101

Chromatographische Analyse (Ch. Sannié. W. G. Brown. H. Flood. Ch. Lapp und K. Erali. H. Brockmann und Hella Schodder. H. H. Strain. P. Ruggli und P. Jensen. E. Waldschmidt-Leitz. P. Fisher-Jørgensen und M. Tønnesen. G. Schramm und J. Primosigh. G.-M. Schwab und K. Jockers. G.-M. Schwab. G. Siewert und H. Jungnickel. G.-M. Schwab und Gretl Dattler. G.-M. Schwab und A. N. Ghosh. G. Venturello und N. Agliardi. H. Erlenmeyer und H. Dahn. H. Erlenmeyer und W. Schoenauer. J. N. Wilson) (mit 2 Abbildungen) 101

Nephelometrische Endpunktsbestimmung bei Titrationen (A. F. Scott und F. H. Hurley jun. Th. W. Richards und R. C. Wells. C. R. Johnson. A. F. Scott und C. R. Johnson) . . 117

Literatur (H. Mohler. C. Weygand) 147

Atomgewichte (Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. G. E. Valley) 148

Elektrische Apparate (G. Déchène. R. L. Garman und M. E. Droz. G. W. Josten) [mit 1 Abbildung] 149

Literatur (R. Strebinger. Erich Müller. C. Schaefer, L. Bergmann und W. Kliefoth. H. Sirk) 186

Mikrochemische Apparate (G. Hansen. L. Fuchs) 189

Literatur (E. G. Steinke. P. Nylén und N. Wigren) 230

Genauigkeit von Mikrowägungen (Mary Corner und H. Hunter) 231

Mikrochemische Apparate (M. Spiegel-Adolf und R. H. Peckham. H. Winchell. A. E. Edwards und C. E. Otto. E. E. Jelley) 231

Füllung von Mikro-Verbrennungsrohren (W. Mac Nevin) 233

Absorptionsmechanismus von Stickoxyden an Bleidioxyd bei Mikroverbrennungen (W. R. Kirner. J. Lindner) 233

Temperaturmessung, Temperatureinstellung, Wärmemessung (H. Lindorf. H. Grüß. D. N. Craig. I. L. Mowschewitsch. I. G. Nagatkin. W. Trinks. H. Nielsen. F. T. Gucker, H. B. Pickard und R. W. Planck) [mit 2 Abbildungen] 265

Wärmemessung (W. Świetoslawski und J. Pomorski. T. Holmberg. D. Ch. Awdalian. J. F. G. Hicks) 307

Siedepunkt, Schmelzpunkt, Gefrierpunkt (C. R. Barber. G. Kubiczek und A. Schrecker. E. C. Wagner und J. F. Meyer. D. Quiggle, C. O. Tongberg und E. M. Fry) [mit 1 Abbildung] 308

Literatur (A. F. Holleman. E. Wiberg) 336

Heizvorrichtungen, Thermostaten (Dartington Hall-Verwaltung. W. J. Knox. F. E. Holmes. E. Boye. A. B. Garrett. L. Ju. Kurtz und W. G. Woano. B. Jelinek) [mit 1 Abbildung] 337

Meßapparate (P. Gmelin. C. P. Baker und A. J. Komich. H. Sauer. M. Witte. W. Hoffmann. W. Gründer und H. Sauer. E. Szinger und L. Weil. E. Szinger. C. Remor. N. P. Kurin. K. W. Tschmutow und W. S. Frolow. G. F. Hénnion. C. Brinkmann. K. Holowiecki. E. W. Flosdorf. M. J. Copley und V. Deitz) [mit 1 Abbildung] . . . 382

Isotopenforschung (Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie. O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch. O. Hahn. S. Flügge und J. Mattauch) 458

Seite

Apparate (G. Weber. A. S. G. Hill. T. V. Starkey. L. R. Ingersoll. K. Fischer. B. Lange. H. Takô. E. Landt und H. Hirschmüller) [mit 3 Abbildungen] 459
Waagen (J. H. Simons) 463

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. R. Fresenius. O. Fuchs. Edith Kroupa. F. Neumüller. R. Reissner.

Edelmetalle (N. I. Kirillow. H. Arens und H. Berger. H Arens. Joseph Fischer) 38
Mikrobestimmung von Arsen (B. Park) 39
Mikrobestimmung von Kupfer (L. H. Rogers. G. W. Standen und L. Kovach. R. A. Steinberg. A. J. Lindsey) 76
Stahl und Eisen (H. Endraß. A. Fisher. P. Klinger, W. Koch und G. Blaschczyk. W. M. Murray jun. und S. E. Q. Ashley. P. Klinger und W. Koch) 118
Stahl und Eisen (Ju. I. Ussatenko und Ju. S. Ljalikow. P. I. Schportenko und W. F. Garan. G. Thanheiser und P. Dickens. F. Willems. Hubert Kempf und K. Abresch). 149
Nachweis und Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren in metallischem Platin (Joseph Fischer) 191
Stahl und Eisen (M. H. Kalina und T. L. Joseph. Ch. Long. P. L. Günther und W. Rebentisch. B. A. Rogers, K. Wentzel und J. P. Riott. F. Roll) 192
Eisen, Stahl und Ferrolegierungen (A. G. Bogdantschenko. S. N. Schkotowa. M. Sekino. N. W. Udowenko. S. Kobayashi, Y. Kanamori und K. Kosiya. W. A. Romaschtschenko, N. I. Pronenko und N. S. Tkatschenko. P. I. Schportenko. Frank W. Scott. A. E. Pavlish, J. D. Sullivan und J. Shea. G. E. F. Lundell) 235
Bestimmung von Kobalt neben Zink durch innere Elektrolyse (J. G. Fife) 239
Colorimetrische Eisenbestimmung (R. O. Scott) 239
Stahl und Eisen (A. Ja. Burssuk. L. D. Rasskin, D. T. Miroschnitschenko und M. M. Bondarenko. P. Klinger und W. Koch. K. A. Hofmann. H. Geisow. N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko. T. P. Hoar und G. E. S. Eyles. A. Girard. S. M. Gutmann und R. W. Hochfeld. A. W. Kugel) 269
Mikrobestimmung von Quecksilber (M. Boëtius. A. Meixner und F. Kröcker) [mit 1 Abbildung] 272
Stahl und Eisen (A. E. Pavlish und J. D. Sullivan. Ju. I. Ussatenko. M. W. Babajew. W. Dietz. P. Klinger. A. L. Dawydow und W. F. Malzew. R. Sperl. A. M. Dymow und R. S. Moltschanowa. Ju. S. Ljalikow und Ju. I. Ussatenko) . . 310
Literatur (S. Walter Souci. F. Fischler. H. Thies) . . . 340
Stahl und Eisen (H. Kempf) 340
Ammoniummolybdophosphat und Phosphorsäurebestimmung (F. Nydahl. W. D. Treadwell. W. H. Ross, A. R. Merz und K. D. Jacob. P. Krumholz) 342
Stahl und Eisen (L. Reeve. T. Swinden, W. W. Stevenson und G. E. Speight. H. A. Sloman. F. Willems. N. Gray und M. C. Sanders. S. N. Schkotowa. H. Kempf und K.

Seite

Abresch. G. J. Weinberg. R. Stumper und P. Mettelock. F. Wüst und J. Duhr. P. Klinger und W. Koch. H. Schottky und H. Hiltenkamp. H. J. Wiester. I. Wada und R. Ishii) 385

Aluminium und Aluminiumlegierungen (C. Reutel. H. Blumenthal. R. Havemann. R. Bauer und J. Eisen) 390

Kupferlegierungen, Kupferschlacken, Kupferlaugen (Chemiker-Fachausschuß des Metall u. Erz e. V. E. Block) 394

Spektralanalytische Bestimmung von Aluminium in Stahl und Eisen (G. Hartleif) 395

Eisen und Stahl (E. Taylor-Austin. T. E. Rooney. T. E. Rooney und A. G. Stapelton) 463

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. P. Kainrath. R. Klockmann. Edith Kroupa.

Literatur (Fr. Fichter) 195

Literatur (W. Langenbeck. W. Hückel) 279

1. Elementaranalyse.

Beanspruchung des Bleidioxyds in der Mikro-Elementaranalyse (A. Friedrich. W. R. Kirner) 40

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (A. Elek. A. N. Prater) 79

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenhydrate (Ch. D. Hurd und S. M. Cantor. E. Pacsu. E. Fischer und E. F. Armstrong. G. Zemplén und A. Kunz. I. E. Muskat. T. Purdie und J. C. Irvine) [mit 2 Abbildungen] 42

Bestimmung geringer Mengen Kupfer und Mangan in Farbstoffen und anderem organischen Material (G. F. Palfrey, R. H. Hobert, A. F. Benning und I. W. Dobratz) 46

Bestimmung von Alkoxyl (S. Kinsman und C. R. Noller) . . . 126

Konjugierte Doppelbindungen (K. A. Pelikan und J. D. v. Mikusch) 126

Einstellen von 2,6-Dichlorphenolindophenol (M. H. Menaker und N. B. Guerrant. A. J. Lorenz und L. J. Arnold) 127

Enoltitration (S. R. Cooper und R. P. Barnes. Kurt H. Meyer) 127

Bestimmung von Äthylendibromid (M. W. Brenner und G. L. Poland) 128

Chromatographische Trennung von Oxybenzolen (W. Bielenberg und H. Goldhahn. W. Bielenberg und L. Fischer) 195

Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Blausäure (R. I. Nicholson) 279

Viscosität von Anilin zwischen 20 und 100° (L. A. Steiner) . . . 279

Sulfanilamid (J. V. Scudi) 280

Qualitative organische Mikroanalyse (D. G. Foulke und F. Schneider. F. Schneider und D. G. Foulke) [mit 2 Abbildungen] 347

Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen (K. Dimroth. R. Kuhn und A. Winterstein) 351

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. Hanna Schmidt. R. Strohecker.

Wasseruntersuchung (W. Wesly. P. Herrmann. G. W. Kühl) . 46
Ultraviolettspektren von Hefe- und Fleischextrakten (J. Schormüller) 47
Untersuchung von Fetten (H. A. Schweigart und R. Heucke. H. Beier. W. Diemair, R. Strohecker und H. Keller) . . 47
Preisausschreiben (Physikalischer Verein in Frankfurt a. M.) 48
Literatur (K. Höll) 152
Untersuchung von Bier und Malz (L. Ju. Medwinskaja, W. S. Roshdesstwenski und M. W. Frumgarz. B. A. Burkhart. L. Heintz. A. A. D. Comrie. S. Ranta) 152
Vitaminuntersuchungen (D. Cozzi. A. A. Kolessnik. W. D. Mc Farlane und A. J. Sutherland. K. Halačka. P. Meunier und Ch. Mentzer. L. S. Lanke. C. Gatti und A. Kňalinsky) 153
Literatur (H. Holthöfer) 197
Butter, Käse und Milch (H. Ballhöfer. F. M. Skelton und L. R. Bryant. W. Mohr und E. Eysank. D. Wolotowski. L. Chikalo. A. Pasveer. C. I. Kruisheer, P. C. den Herder und E. M. J. Mulders. A. E. Sandelin. E. Ratzlaff. H. van Gulik. A. Konoplew. K. Philippi. H. Mulder. Ritterhoff) 197
Wasseruntersuchung (Generalinspektor für Wasser und Energie bzw. Landesanstalt für Gewässerkunde und Hauptnivellements) 240
Literatur (G. Lunde. L. Erlandsen) 281
Milch und Molkereiprodukte (W. Simarew. S. G. Menefee und O. R. Overman. A. Gorbatschewa. H. Chr. Jørgensen. I. V. Hunt. A. Konoplew. H. Fincke. C. Ehrlich. R. Trommsdorff. M. Asdrubali. S. Hadwen und R. Gwatkin. F. K. Neave. H. D. Kay und W. R. Graham. R. Aschaffenburg und F. K. Neave. A. Jepsen und P. Madelung. Ch. Paley. H. Kreker. A. M. Williams, May Davies und S. B. Thomas. G. M. Phillips, W. M. Ashton, G. D. Simons und S. B. Thomas. J. Davies, B. F. Thomas und S. B. Thomas. L. Little. H. A. Sirks. G. Sjöström. P. Jaulmes und L. Poujol. J. A. B. Smith) 282
Molkereiprodukte (W. Mohr und K. Baur. G. Schwarz und O. Fischer. F. Munin. O. R. Overman und B. F. Whitmore. A. Schloemer) 315
Nachweis von Senfgas in Trinkwasser und Milch (A. Tasman) . . 316
Wasseruntersuchung (E. Schulek und P. Rózsa. H. T. Liem. M. Kohout. D. A. Webb. J. Hamáčková. F. Dixon und D. C. Jenkins. F. W. Gilcreas und F. J. Hallinan. L. W. Andrews. Grigorjewa. A. E. Griffin. P. W. Frisk und A. J. Conrad. O. M. Smith. J. G. Fairchild. D. B. Iochelsson. M. Verain und J. Franquin. St. H. Wilson. R. Maucha. R. Tengco. G. Gad und Käte Naumann. V. W. Meloche und Katherine Pingrey: J. B. Romer, W. W. Cerna und H. F. Hannum. K. Šandera. W. P. Fedotow. R. Vaughn, N. B. Mitchell und M. Levine. Je. M. Nissnewitsch und M. M. Rosenblat. K. A. Mudretzowa und B. S. Alejew. J. Krey) 354

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. O. Fuchs. L. Hänel. P. Kainrath.

Literatur (H. E. Fierz-David und L. Blangey. R. E. Liesegang) 200

Farbstoffe (E. Milford Rice und B. K. Datta Roy. G. R. Clark. W. H. King. C. F. Jablonski. S. G. Abramowitsch) . . . 201

Preisausschreiben (Auerforschungsstiftung) 203

Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen von Handelswachsen (J. R. Koch, G. J. Hable und L. Wrangell) 286

Analyse von Hydroperoxyden in den Nebenprodukten der SK.-Fabrikation (Je. Rosstowzewa) 287

Bestimmung von Kali und Natron in feuerfestem Material (J. Haslam und J. Beeley) 287

Glas (M. D. Vilensky. N. A. Frese. M. Nagaoka. W. S. Moltschanow. F. Kohlrausch. Gerhard Schmidt. E. Berger und W. Geffcken. M. A. Besborodow und N. O. Abeltschuk. H. Schardin) [mit 1 Abbildung] 317

Literatur (Albrecht Schmidt. K. Fischbeck. A. Küntzel) 350

Gerberei, Leder (L. Masner. W. R. Atkin und S. G. Shuttleworth. I. Je. Artamonow) 360

Fette, Öle (G. Kaufmann, W. J. Finn und R. J. Harrington. W. C. Heselwood. E. Griffiths. K. Zillmer. Ju. S. Salkind und A. G. Bulawski. W. F. Reindollar. W. I. Artjuchin und Z. L. Granewskaja. W. I. Artjuchin) 362

Baustoffe (J. Šimáně. H. Le Chatelier. E. Bunzl. M. K. Gawrilow. I. D. Saporoshetz. J. Cl. de Langavant. O. E. Radczewski. W. T. Illiminskaja. G. P. Horn, L. E. Hetrick und J. P. Mc Auliffe jun. T. Merriman. E. P. Flint und P. H. Bates. E. Graefe) 363

Holzuntersuchung (P. M. Pflier. E. Mörath. R. A. Herzner. E. Nusser) [mit 1 Abbildung] 367

Holzuntersuchung (J. E. Cummins und W. A. Higginson. J. Kisser und K. Lohwag. A. Frey. J. Liese. S. A. Rudnitzki) 386

Zellstoff, Papier (M. Steinschneider, R. Schepp und F. Wultsch. H. Staudinger. N. Schoorl. Erich Schmidt und E. Graumann. A. Noll und K. Preiss) 397

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur (A. Mosig) 155

Mikrochemische Untersuchung von Arzneimitteln (R. Girard. G. Denigès. R. Cahen und H. Feuer. A. Martini und J. C. B. Graf. A. Martini) 156

Literatur (W. Brandrup) 203

Untersuchung von Heilmitteln mit Hilfe der Tüpfelanalyse (O. Frehden und L. Goldschmidt. R. Wasicky und O. Frehden. O. Frehden und K. Fürst. L. Malaprade) 203

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von
P. Kainrath.

Analyse von Blattpigmenten (W. D. Bancroft und J. E. Rutzler) 399

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von
R. Fresenius. Elisabeth Egenolf.

Literatur (W. Autenrieth — K. H. Bauer) 207
Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut (O. Schmidt. K. Wagner) 208
Ersatz von Schwefelwasserstoff durch Natriumsulfid bei gerichtschemischen Analysen (S. S. Baljassny, S. I. Rochlin, A. D. Startschewskaja und E. M. Schlossberg) 208

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München

Die polarographische Bestimmung des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden.

Von

Ludwig Holleck.

Institut für Physikalische Chemie der Reichsuniversität Straßburg.

[Eingegangen am 30. Dezember 1942.]

Da sich die Elemente der Seltenen Erden infolge ihres weitgehend gleichartigen chemischen Verhaltens mit Ausnahme des Cers nicht analytisch voneinander trennen lassen und stets gemeinsam als Hydroxyde oder Oxalate gefällt werden, ist man zur Bestimmung der Einzelerden in Gemischen auf optisch- und röntgenspektroskopische Methoden angewiesen. Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß das Europium auf Grund seiner leichten kathodischen Reduzierbarkeit zu zweiwertigen Ionen, auch in Erdengemischen, einwandfrei polarographisch bestimmt werden kann[1]). Im folgenden wird nachgewiesen, daß auch das Ytterbium auf diesem Wege qualitativ und quantitativ zu bestimmen ist.

Aus der Reihe der Seltenen Erden lassen sich von Europium, Ytterbium und Samarium zweiwertige Verbindungen erhalten, deren Stabilität in der angeführten Reihenfolge abnimmt. Durch elektrochemische Daten, nämlich durch die Reduktions- und Abscheidungspotentiale dieser Erden, läßt sich die Reduzierbarkeit einerseits und die Stabilität andererseits zum Ausdruck bringen[2]). Während bei der polarographischen Stromspannungskurve des Europiums die Reduktionsstufe $Eu^{\cdots} \longrightarrow Eu^{\cdot\cdot}$ schon bei ziemlich edlem Kathodenpotential auftritt — das Halbstufenpotential, bezogen auf die n-Kalomelelektrode, liegt bei — 0,77 Volt[1]) — liegt die analoge Stufe des Ytterbiums wesentlich unedler und der Restentladung zu amalgamiertem Metall näher. Da sich alle übrigen Erden, die nur die dreistufige Entladung erkennen lassen, bei etwas negativeren Potentialen abscheiden, so ist prinzipiell die analytische Auswertbarkeit der polarographischen Ytterbiumwelle gegeben. Bei dem letzten der obengenannten drei Elemente, dem Samarium, ist die polarographische Bestimmung nicht mehr möglich, da eine Reduktionsstufe an den Stromspannungskurven nicht ohne weiteres auftritt[3]) und eine solche überdies

[1]) L. Holleck, diese Ztschrft. **116**, 161 (1939). — [2]) W. Noddack und A. Brukl, Angew. Chem. **50**, 362 (1937); vgl. diese Ztschrft. **113**, 128 (1938) — [3]) L. Holleck, Ztschrft. f. Elektrochem. **45**, 249 (1939).

im Bereich der Entladung der übrigen Erden liegt, also in Gemischen verdeckt sein würde.

Was die Gestalt der polarographischen Stromspannungskurve des Ytterbiums anlangt, so ist in Abb. 1 die Kurve einer 0,02 m-$YbCl_3$-Lösung wiedergegeben.

Sie zeigt die ausgeprägte Vorstufe, die der Reduktion $Yb^{\cdots} \longrightarrow Yb^{\cdot\cdot}$ entspricht. Der restliche Kurvenanstieg kommt der Entladung der reduzierten Ytterbium-Ionen zu amalgamiertem Metall zu. Aus den von reinen Ytterbiumlösungen erhaltenen Kurven lassen sich jedoch nicht

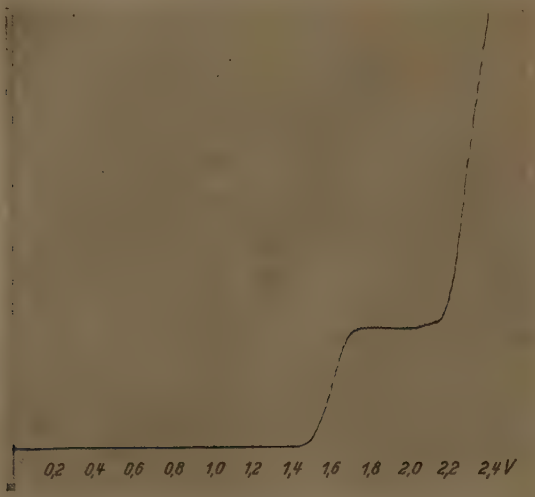


Abb. 1.
Polarographische Stromspannungskurve einer 0,02 m-$YbCl_3$-Lösung. Empfindlichkeit $^1/_{70}$ ($p_H \sim 5$).

ohne weiteres die drei für die polarographischen Stufen charakteristischen Werte für Lage, Höhe und Steilheit der Stufen ableiten. Was die Lage — bei reversiblen Entladungen das konzentrationsunabhängige Halbstufenpotential — anlangt, so läßt sich bekanntlich nur in jenen Fällen die angelegte Spannung E als direktes Maß für das Kathodenpotential ε_K heranziehen, in denen nach der Gleichung

$$E = \varepsilon_A - \varepsilon_K + i \cdot w$$

das Glied i . w, den Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten darstellend, vernachlässigbar klein und das Anodenpotential konstant ist. Erstere Forderung ist nur erfüllt, wenn ein entsprechender Überschuß an erst bei unedlerem Potential zur Abscheidung kommenden Kationen in Lösung ist, und letztere, wenn die Anodenfläche genügend groß und

damit praktisch unpolarisierbar ist. Für analytische Zwecke ist diese letztere Forderung selbst bei kleinen Gefäßen meist ausreichend erfüllt.

In Abb. 2 ist ein Polarogramm wiedergegeben, das die Ytterbiumstufen aus einer Elektrolyt-Lösung der Zusammensetzung 0,0015 m-$YbCl_3$-Lösung, 0,001 n-$CdCl_2$-Lösung und 0,1 n-LiCl-Lösung, also bei Lithiumchloridüberschuß wiedergibt[1]). Die Aufnahme erfolgte mit einem Polarographen von Hellige & Co., Freiburg i. Br., bei einer Empfindlichkeit 1/7 nach Durchleiten von Wasserstoff in einem wenige Kubikzentimeter fassenden Gefäß mit erweitertem Anodenraum zur

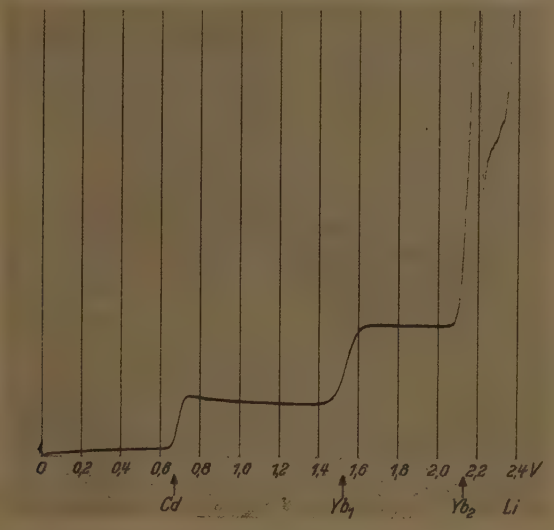


Abb. 2.
Polarographische Stromspannungskurve einer Lösung der Zusammensetzung 0,0015 m-$YbCl_3$-, 0,001 n-$CdCl_2$-, 0,1 n-LiCl-Lösung. Empfindlichkeit 1/7.

besseren Konstanz des Anodenpotentials, was insbesondere zur exakteren theoretischen Auswertung der Ytterbiumvorstufe auf ihre Gestalt und Steigung hin von Belang ist.

Das Halbstufenpotential liegt um 0,85 Volt unedler als das des Cadmiums, was bei einem Cd-Potentialwert von 0,63 Volt zu einem Yb-Reduktionspotential von — 1,48 Volt führt. Infolge des besonders negativen Abscheidungspotentials des Lithiums läßt sich auch noch die allerdings durch ein Maximum überhöhte Stufe der Abscheidung der

[1]) Die Gegenüberstellung der Molarität bei den Erden und der Normalität bei Cadmium hat den Grund in der Abgabe nur einer von den drei Ladungen bei Ytterbium, so daß die Stufen bei gleich molaren Ytterbium- und normalen Cadmiumlösungen auch gleich hoch sind.

zweifach geladenen Ytterbium-Ionen zu amalgamiertem Metall erkennen, die die doppelte Höhe der Vorstufe aufweist. Geht schon aus dem chemischen Verhalten sowie aus dem Verhältnis der polarographischen Stufenhöhen (1:2) hervor, daß es sich bei der ersten Yb-Stufe um eine einfache Ladungsabgabe handelt, so entspricht auch die Stufensteilheit dem theoretischen Wert.

Abb. 3 gibt die Gestalt einer mit größerer Empfindlichkeit aufgenommenen Yb-Reduktionsstufe wieder und Abb. 4 zeigt die graphische Auswertung der Kurvensteigung nach der für reversible Entladungen und annähernde Gleichheit der Diffusionskoeffizienten der Ionen in der höheren und der niedrigeren Wertigkeitsstufe geltenden, von J. Tomeš aus der Nernstschen Gleichung abgeleiteten Beziehung[1])

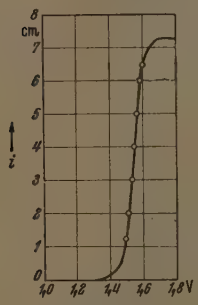


Abb. 3.
Gestalt der Ytterbium-Reduktionsstufe (0,0015m-$YbCl_3$-, 0,1 m-LiCl-Lösung; Empfindlichkeit 1/2.

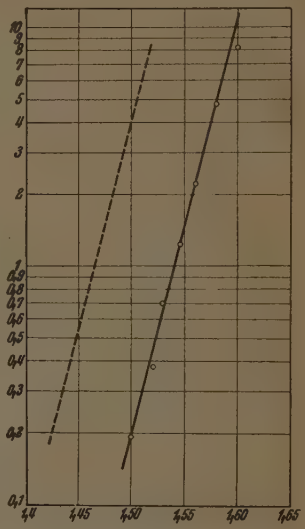


Abb. 4.
Graphische Auswertung der Ytterbium-Reduktionsstufe (Abb. 3, Tabelle I) auf ihre Steilheit, d. h. Entladungswertigkeit.

$$\varepsilon_K = -\frac{2{,}3\ RT}{z\ F} \log \frac{i}{i_d - i} + K \text{ aus den Daten der Tabelle I.}$$

Tabelle I.

E (Volt)	i (cm)	$i_d - i$ ($i_d = 7{,}25$ cm)	$\frac{i}{i_d - i}$
1,48	0,85	6,40	0,133
1,50	1,25	6,00	0,195
1,52	2,0	5,25	0,381
1,53	3,0	4,25	0,705
1,545	4,0	3,25	1,23
1,56	5,0	2,25	2,22
1,58	6,0	1,25	4,80
1,603	6,45	0,80	8,06

[1]) Siehe J. Heyrovský, Polarographie, S. 20 (1941).

Bei Auftragung von $\log \frac{i}{i_d - i}$ gegen E bezw. ε_K ergibt sich die Steigung der dadurch erhaltenen Geraden gemäß der Anzahl der abgegebenen Ladungen z, wie es die Nernstsche Potentialbeziehung fordert, für z = 1 also 0,058 Volt je Zehnerpotenz. (Da der Buchstabe n für die Normalität der Lösungen vorbehalten sein soll, wird die Ladungszahl mit z bezeichnet).

Die Konzentration einer beliebigen Ytterbiumlösung läßt sich, wie allgemein üblich, auch hier aus dem Verhältnis der Stufenhöhen nach Zusatz einer bestimmten Cadmium- oder Zinksalzmenge bestimmen. Zu berücksichtigen ist bei der Auswertung, daß von den dreifach geladenen Ytterbium-Ionen nur ein Ladungsäquivalent zum Ausgleich kommt[1]).

Da in dem Gebiet der Erdenentladung auch Wasserstoffabscheidung, speziell bei erhöhter Wasserstoff-Ionen-Konzentration, erfolgen kann, was sowohl die Gestalt als auch das Ausmaß der Erdenstufen beeinflußt, so ist zur Ytterbium-Bestimmung möglichste Neutralität der Lösung anzustreben. Durch Hydrolyse der Erdensalze ist saure Reaktion ohnehin gegeben, und zwar zunehmend mit sinkender Basizität, also gerade am Ytterbium-Cassiopeium-Ende verstärkt. Zusätzliche freie Säure ist jedenfalls zu vermeiden, da sonst, gleich an die Ytterbiumvorstufe anschließend, Wasserstoffabscheidung zu Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf Anlaß gibt[2]).

Was nun weiter die analytische Auswertung von Erdenpolarogrammen auf einen etwaigen Ytterbiumgehalt hin anlangt, so liegt, wie einleitend schon erwähnt, der Wert dieser Bestimmungsmöglichkeit darin, daß man sie an beliebigen Erdengemischen vornehmen kann und die Ytterbium-Reduktionsstufe von allen Kurvenanstiegen, die Erden-Ionen-Entladungen anzeigen, freiliegt. Dies trifft noch für sehr kleine Ytterbiumgehalte in Erdengemischen zu. Die Grenze liegt vor allem in dem mit steigender Konzentration entsprechend der Nernstschen Potentialbeziehung sich nach edleren Potentialen verschiebenden Stromstärkeanstieg, der durch die Abscheidung der Hauptmenge der Erden verursacht wird. Hinzu kommt noch, daß bei kleinen Ytterbiumgehalten auch die Galvanometerempfindlichkeit entsprechend hinaufgesetzt werden muß, was wieder eine Kurvenvorlegung des Kurvenanstiegs bei der Hauptentladung im gleichen Maß wie bei einer Konzentrationserhöhung bewirkt. Wie weit man in der Gehaltsbestimmung hinuntergehen kann, möge eines der folgenden Beispiele zeigen,

[1]) Zur Erhöhung der Bestimmungsgenauigkeit empfiehlt es sich, in jenen Fällen wo es angeht, die Erdenzusammensetzung der zu untersuchenden Probe zu verändern, die Gehaltsbestimmung an der Vergrößerung der Yb-Stufe nach Zusatz einer definierten Ytterbiummenge vorzunehmen. — [2]) Ein vorsichtiges Abstumpfen etwa nach dem Abdampfen noch vorhandener freier Säurereste kann durch Zusatz einer LiOH-Lösung erfolgen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß keine Erdenanteile ausgefällt werden.

Sofern kleinere Substanzmengen vorliegen, was bei Erdenarbeiten häufig der Fall ist, empfiehlt es sich, Polarographiergefäße zu verwenden, wie eines bereits bei der Europiumbestimmung benutzt wurde. In Abb. 5a ist ein solches für 1—3 *ccm* wiedergegeben, daneben auch ein Gefäß (Abb. 5b) für 3—5 *ccm*, das zwecks größerer Anodenpotentialkonstanz eine durch Ausbauchung vergrößerte Anodenfläche hat.

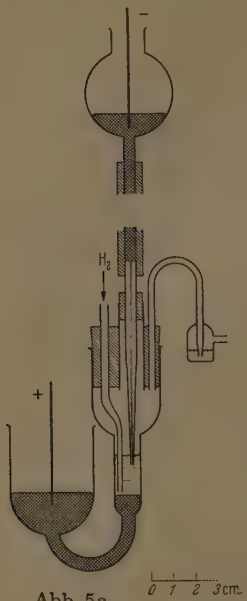


Abb. 5a.

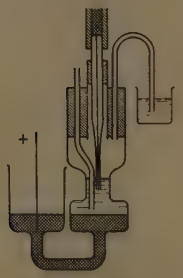


Abb. 5b.

Abb. 5a und 5b.
Polarographiergefäße für geringe Elektrolytmengen zum Nachweis bzw. zur Gehaltsbestimmung unter Luftausschluß.

Analysenbeispiele.

Im folgenden werden Anwendbarkeit und Grenzen der Ytterbium-Bestimmung an einigen Beispielen aufgezeigt.

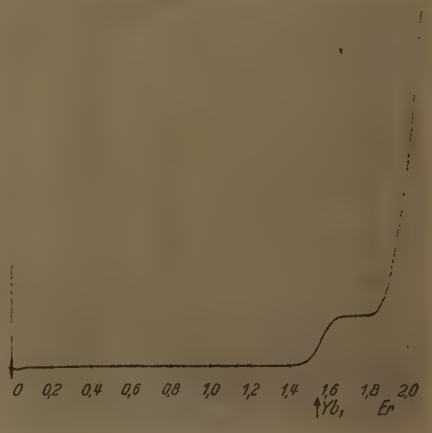


Abb. 6.
Polarogramm einer 0,03 m-„Erbiumchloridlösung", einen Ytterbiumgehalt anzeigend.

1. Ein Erdenpräparat, das „reines" Erbiumoxyd darstellen sollte, ergab das Polarogramm der Abb. 6.

28,8 *mg* des Erdenoxyds wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung wurde abgedampft, der Rückstand in 5 *ccm* destilliertem Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Gefäß Abb. 5b nach ½stündigem Durchleiten von Wasserstoff bei einer Empfindlichkeit 1/40 polarographiert. Es trat eine Stufe im Bereich der Ytterbiumreduktion auf.

Daß die Vorstufe weder von einem Nichterdenelement noch von Wasserstoff-Ionen-Entladung herrührte, ging bereits daraus hervor, daß die Stufe sowohl nach Zusatz von etwas überschüssigem Hydroxyd der Erde als auch nach Umfällen mit Oxalsäure und Wiederlösen des durch Verglühen des Oxalats erhaltenen Oxyds unverändert blieb.

Durch Zusatz von Cadmiumchlorid, durch den die Lösung überdies 0,0008 n an $Cd^{\cdot\cdot}$ wurde, ergab sich, wie aus der in Abb. 7 wiedergegebenen Kurve, die bei einer Empfindlichkeit 1/15 aufgenommen wurde, ersichtlich ist, aus der Stufenlage das Ytterbium-Halbstufenpotential in der bestimmten Größe und aus dem Verhältnis der Stufenhöhen ein Ytterbiumgehalt von 12% im Erdengemisch.

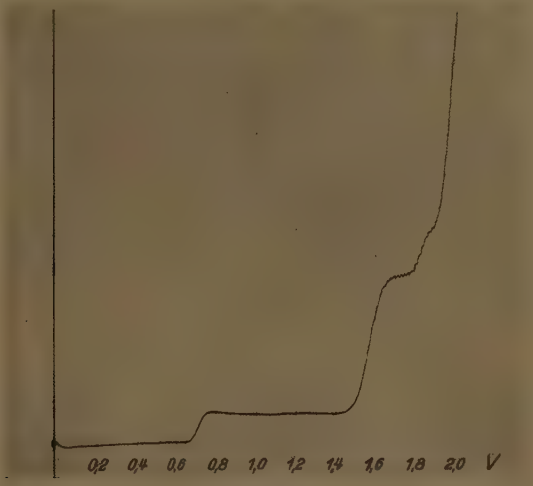


Abb. 7.

Polarogramm einer Lösung, deren Zusammensetzung sich ergab zu 0,0008 n an $CdCl_2$, 0,0036 m an $YbCl_3$, Rest 0,0264 m an $ErCl_3$ (bzw. Σ XCl_3).

2. Ein Erdenpräparat, das auf Grund röntgenspektroskopischer Analyse eine Erdenzusammensetzung aufwies von 50% La, 36% Nd, 7% Pr, 4,5% Sm und das als Rest in abnehmender Gehaltsfolge noch Gd, Ce, Dy und Y enthielt, zeigte auch im Polarogramm seiner Chloridlösung (Abb. 8a, S. 8) die Ytterbiumfreiheit durch das Fehlen der entsprechenden Stufe an.

Ein Zusatz von Ytterbiumchlorid zu der 0,03 m-Erdenchloridlösung, wodurch diese etwa 0,0001 m an $Yb^{\cdot\cdot\cdot}$ wurde, ergab bei Aufnahme bei gleicher Empfindlichkeit die Kurve in Abb. 8b (S. 8) mit einer deutlich ausgeprägten Ytterbium-Reduktionsstufe. Aus der Stufenhöhe ist ersicht-

lich, daß auch ein Fünftel des Gehaltes, also etwa 0,1% des Gemisches, leicht nachweisbar ist. Die Grenze der Nachweis- und Bestimmungsgenauigkeit läßt sich nicht genau für beliebige Erdengemische angeben, denn besteht der Hauptteil der Erden nicht aus Cererden, sondern aus Yttererden, insbesondere vom Ende der Reihe, also aus Er, Tu, Cp, so ist die Nachweisempfindlichkeit geringer, da sich die Abscheidungspotentiale der Erden geringerer Basizität, also gegen das Ende der Yttererden zu, in Richtung positiverer Werte verschieben und der Kurvenanstieg an die Ytterbiumvorstufe heranrückt, um schließlich bei der erforderlichen hohen Galvanometerempfindlichkeit ineinander überzugehen.

Abb. 8a.
Polarogramm einer 0,03 m-Erdenchloridlösung (vorwiegend La, Nd und weitere Cererden enthaltend), in der sich kein Yb nachweisen läßt. Empfindlichkeit 1/1.

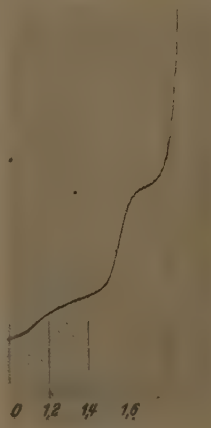


Abb. 8b.
Dieselbe Lösung, die zusätzlich 0,0001 m an $Yb^{\cdot\cdot\cdot}$ ist.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß das Ytterbium auch in Gemischen Seltener Erden polarographisch nachweisbar und quantitativ bestimmbar ist. Die auftretende Stufe der Stromspannungskurve, entsprechend der Reduktion $Yb^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Yb^{\cdot\cdot}$, weist die Gestalt einer reversiblen einstufigen Entladung auf, das Halbstufenpotential ergibt sich um 0,85 Volt unedler als das des Cadmiums, also zu — 1,48 Volt (bezogen auf die n-Kalomelelektrode). Die Ytterbium-Reduktionsstufe liegt frei von anderen Erden-Entladungen und läßt sich daher zum Ytterbiumnachweis in beliebigen Gemischen von Seltenen Erden heranziehen. Die zu untersuchenden Lösungen sollen möglichst neutral sein und keine über die durch Hydrolyse der Erdensalze sich einstellende Acidität hinausgehende freie Säure enthalten, da die Wasserstoff-Ionen-Entladung zu Unregelmäßigkeiten im Gebiet der Erden-Entladung Anlaß gibt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen liegen etwa bei 0,1% Yb im Gemisch, bei überwiegendem Gehalt an Erden vom schwach basischen Ende der Reihe geht die Nachweisgrenze weniger weit, da der Anstieg der Stromspannungskurven bei diesen Elementen sich zu edleren Potentialen verschiebt, der Ytterbiumvorstufe daher näherrückt.

Über die Titration von Blei mit Palmitat.

Von

Horst Müller und R. Fricke.

[Eingegangen am 18. Januar 1943.]

I. Literatur über Titrationsverfahren für Blei.

In der Literatur ist eine große Anzahl von Bleititrationen angegeben. Es sei diesbezüglich zunächst auf die Zusammenstellung von A. Rüdisüle[1]) und auf das bekannte Buch von I. M. Kolthoff[2]) hingewiesen.

In einem Anhang zur Literatur der vorliegenden Arbeit (unter IV) ist weiter eine Zusammenstellung der seit 1931 erschienenen Literatur über die Titration von Blei zu finden (S. 12).

II. Die Bleibestimmungen in reinen Bleilösungen durch Titration mit Palmitat.

A. Einleitung.

C. Blacher[3]) hat Alkalipalmitat als hydrolytisches Fällungsreagens zur Wasserhärtebestimmung in die Maßanalyse eingeführt.

Hierbei werden die Erdalkali-Ionen titriert. Es lag nahe, diese Titrationsmethode auf Blei-Ionen auszudehnen.

Erst während unserer Untersuchungen wurde festgestellt, daß schon Kolthoff[4]) die Titration von Blei mit Palmitat einmal in Erwägung gezogen hat. Er schreibt hierüber:

„Auch Bleisalze lassen sich quantitativ mit der Blacherschen Lösung titrieren. Wenn die Lösung sauer ist und keine Anionen schwacher Säuren enthält, wird sie zuvor auf Dimethylgelb neutralisiert."

B. Bereitung der Palmitatlösung.

Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren zur Bereitung einer 0,05 n-Natriumpalmitatlösung als zweckmäßig:

500 *ccm* 0,1 n-Lösung von Palmitinsäure in n-Propylalkohol von 70 Vol.-% und 50 *ccm* n-Lösung von NaOH in 96%igem Äthylalkohol werden in einem Litermeßkolben gemischt. Der Inhalt wird mit Propylalkohol von 70 Vol.-% bis zur Marke aufgefüllt.

(Die Handhabung der Palmitinsäurelösung muß oberhalb 25° vor sich gehen, da sie unterhalb dieser Temperatur geliert.)

---

[1]) Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente III. Band, S. 458–481 (1914) — [2]) Die Maßanalyse II. Teil, 2. Aufl., S. 189, 192, 193, 220, 253, 269, 270, 318, 350, 352, 353, 419, 446, 448, 525 (1931). — [3]) Siehe bei G. Jander und K. F. Jahr, Maßanalyse II. Teil, S. 41 (1935). — [4]) A. a. O., S. 192.

Der Titer der Palmitatlösung kann mit einer bekannten Calcium- oder Bleimenge nach einer der weiter unten in Teil D beschriebenen Ausführungen bestimmt werden.

Er kann auch nach Verdünnen mit viel Wasser (Hydrolyse) acidimetrisch unter Verwendung von Methylrotnatrium als Indikator bestimmt werden (Titration des Alkali).

C. Aufzählung der durchprobierten Indikatoren.

Ein Indikator, der in einem engen Umschlagsintervall kräftige Farben und ausgeprägte Farbunterschiede aufweist, wird besonders für die Bleititration mit Palmitat notwendig sein. Der helle Bleipalmitatniederschlag (der durch Adsorption des Farbstoffes etwas angefärbt wird) hat nämlich die Tendenz, die Farben und Farbunterschiede zu verwischen, so daß schwache Farben und Farbunterschiede kaum noch zur Wirkung kommen.

Demgemäß wurden erst einmal die Grenzfarben der zu untersuchenden Indikatoren durch tropfenweise Zugabe von 0,1 n-Mineralsäure bzw. Lauge zu einer sehr verdünnten, wäßrigen Farbstofflösung hergestellt und beurteilt.

Die endgültige Beurteilung erfolgte auf Grund der Probetitration einer Bleilösung mit Palmitat unter Verwendung des betreffenden Farbstoffes als Indikator.

Im folgenden sind die durchprobierten Indikatoren in alphabetischer Ordnung aufgezählt:

Alizaringelb-R, Anilingelb + Thymolphthalein, Anilingelb + p-Xylenolblau, Bromkresolpurpur, Bromphenolblau, Bromphenolblau + Alizarin-S, Bromphenolblau + α-Naphtholorange, Bromthymolblau, Chlorphenolrot, 2,6-Dichlorphenol-Indophenol, γ-Dinitrophenol + m-Kresolrot, γ-Dinitrophenol + Thymolphthalein, γ-Dinitrophenol + p-Xylenolblau, Echtrot A, Kongorot, m-Kresol-Indophenol, Kresolrot, m-Kresolrot, Methylgelb, Methylgelb + Alizarin-S, Methylgelb + Bromthymolblau, Methylgelb + α-Naphtholorange, Methylgelb + Nitramin, Methylgelb + Phenolphthalein, Methylgelb + Thymolblau, Methylgelb + Thymolphthalein, Methylgelb + p-Xylenolblau, Methylorange + indigodisulfonsaures Natrium, Methylrot, Methylrotnatrium, α-Naphtholorange, α-Naphthylamin-azo-p-benzolsulfonsaures Natrium, Phenolphthalein, Phenolrot, Thionin, Thymolblau, Thymol-Indophenol, Thymolphthalein, Tropäolin 00, p-Xylenolblau.

D. Die zwei Ausführungen der Titration.

Nach zahlreichen Versuchen erwiesen sich folgende zwei Ausführungen der Titration von reinen Bleilösungen mit Palmitat als brauchbar:

Erste Ausführung: Eine Bleisalzlösung mit einem Gehalt entsprechend etwa 5 *ccm* 0,05 n-Bleichloridlösung wird auf etwa 50 *ccm* verdünnt und mit 2 Tropfen einer alkoholischen 0,2%igen Lösung von Methylgelb sowie 5 Tropfen einer wäßrigen 0,2%igen Lösung von α-Naphtholorange (Tropäolin 000 Nr. 1) versetzt. Danach wird mit der 0,05 n-

Natriumpalmitatlösung titriert, bis die Lösung von Hellorange nach Rosarot umschlägt. Der Niederschlag färbt sich dabei gelb.

Zweite Ausführung: Eine Bleisalzlösung mit einem Gehalt entsprechend etwa 5 *ccm* 0,05 n-Bleichloridlösung wird auf etwa 50 *ccm* verdünnt und mit 1 Tropfen einer wäßrigen 0,2%igen Lösung von Methylrotnatrium versetzt. Danach wird 0,1 n-Salzsäure bis zum Umschlag von Orange nach Rot zugetropft[1]). Anschließend wird mit der 0,05 n-Natriumpalmitatlösung titriert, bis die Lösung (zweckmäßigerweise nach einigem Absitzen beurteilt) von Rot nach Orange umschlägt. Kurz vor dem Endpunkt wird der vom Niederschlag adsorbierte Farbstoff durch Zugabe eines weiteren Tropfens der Indikatorlösung ersetzt.

Die Berechnung geschieht in beiden Fällen auf Grund der Reaktionsgleichung: $Pb^{\cdot\cdot} + 2C_{15}H_{31}COO' = Pb(C_{15}H_{31}COO)_2$.

E. Analysenergebnisse.

Einige Titrationsergebnisse sind in Tabelle I zu finden. Die Bürette war in 0,01 *ccm* geteilt.

Tabelle I.

Erste Ausführung		Zweite Ausführung		
Angewendet: 5 *ccm* 0,0495 n-$PbCl_2$-Lösung		Angewendet: 5 *ccm* 0,0495 n-$PbCl_2$-Lösung		
Titriert mit: 0.0479 n-$NaC_{15}H_{31}COO$-Lösung		Titriert mit: 0,0493 n-$NaC_{15}H_{31}COO$-Lösung		
Verbraucht Natriumpalmitat-Lösung *ccm*	Berechnet Natriumpalmitat-Lösung *ccm*	Verbraucht Natriumpalmitat-Lösung *ccm*		Berechnet Natriumpalmitat-Lösung *ccm*
5,18	5,17	5,02	5,08	5,02
5,18		5,02	5,03	
5,23		5,02	5,03	
		5,00	5,02	
		5,03	5,03	

III. Der Einfluß großer Mengen von Mineralsäure bzw. von Neutralsalz auf die Titration von Blei mit Palmitat.

Weitere Versuche zeigten, daß die Titration von Blei mit Palmitat bei Gegenwart von einem oder mehreren Kubikzentimetern konz. Mineralsäure, d. h. also der daraus durch Neutralisation entstandenen relativ großen Neutralsalzmenge (man neutralisiert gegen die bei den Methoden genannten Indikatoren), gestört ist.

Der Umschlag am Endpunkt wird unscharf; die Resultate werden dann zu hoch.

[1]) I. M. Kolthoff, a. a. O., S. 190.

IV. Zusammenstellung der seit 1931 erschienenen Literatur über die Titration von Blei[1]).

E. Benesch und E. Erdheim, Przemysl Chem. **15**, 153 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 372 (1933).

S. Komaretzkyj, diese Ztschrft. **84**, 407 (1931).

N. A. Tananajew und W. S. Kobsarenko, Ukrain. chem. Journ. **6**, 199 (1932).

J. Vieböck und Cornelia Brecher, Arch. der Pharm. **270**, 109 (1932); vgl. diese Ztschrft. **112**, 67 (1938).

A. Travers und M.-N. Lu, Compt. rend. **196**, 548 (1933).

Z. Raichinstein und N. Korobow, Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **2**, 661 (1932); vgl. diese Ztschrft. **98**, 374 (1934).

A. W. Wellings, Analyst **58**, 331 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 203 (1934).

R. Lang und J. Zweřina, diese Ztschrft. **93**, 248 (1933).

H. Huybrechts und Ch. Degard, Bull. soc. chim. Belg. **42**, 331 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 126 (1935).

M.-N. Lu, Journ. China Chem. Soc. **1**, 139 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 126 (1935).

Z. Raichinstein und N. Korobow, Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **3**, 531 (1933); vgl. diese Ztschrft. **111**, 28 (1937/38).

L. v. Zombory und L. Pollak, Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 237 (1934); vgl. diese Ztschrft. **100**, 117 (1935).

Iw. Tananajew, diese Ztschrft. **99**, 18 (1934).

H. H. Willard und J. J. Thompson, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 425 (1934); vgl. diese Ztschrft. **106**, 200 (1936).

Z. Raichinstein und N. Korobow, Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 154 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 278 (1937).

A. del Campo und F. Sierra, An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 364 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 279 (1937).

H. Funk und F. Römer, diese Ztschrft. **101**, 85 (1935).

S. N. Roy, Journ. Indian. Chem. Soc. **12**, 584 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 206 (1937).

S. N. Roy, Journ. Indian. Chem. Soc. **13**, 40 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 23 (1937/38).

C. Candea und I. G. Murgulescu, Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 33 (1936); vgl. diese Ztschrft. **110**, 207 (1937)

Iw. Tananajew und M. Ja. Georgobiani, Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1725 (1936).

Iw. Tananajew und E. Dawitaschwili, diese Ztschrft. **107**, 175 (1936).

B. S. Evans, Analyst **64**, 2 (1939); vgl. diese Ztschrft. **121**, 361 (1941).

K. A. Bogdanow, Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 793 (1938).

A. Grupp, diese Ztschrft. **119**, 333 (1940).

H. Henkel, diese Ztschrft. **119**, 326 (1940).

Zusammenfassung.

1. Es wurden ein Verfahren zur Titration von reinen Bleilösungen mit Palmitat und Methylgelb + α-Naphtholorange sowie ein Verfahren

[1]) Literatur bis 1930 vgl. bei I. M. Kolthoff, a. a. O. sowie A. Rüdisüle, a. a. O.

zur Titration von reinen Bleilösungen mit Palmitat und Methylrotnatrium beschrieben.

2. Die Titration verläuft mit reinen Bleilösungen gut und genau. Sind dagegen vorher größere Mengen freier Mineralsäure in der Bleilösung zu neutralisieren, so wird der Umschlag am Endpunkt unscharf und das Ergebnis zu hoch.

3. Es wurde eine Zusammenstellung der seit 1931 erschienenen Literatur über die Titration von Blei gegeben.

Stuttgart, den 6. Juni 1942.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Blei mit Kaliumchromat.

Von

R. Fricke und **R. Sammet**

unter teilweiser Mitarbeit von **W. Schröder.**

[Eingegangen am 20. Januar 1943.]

Grundlagen.

Über die verschiedenen Möglichkeiten der Bleititrationen und über die praktischen Bedürfnisse hierzu ist in der vorhergehenden Arbeit berichtet worden[1]). In dieser nachfolgend beschriebenen Arbeit wurden hauptsächlich solche Titrationsmethoden auf ihre Brauchbarkeit untersucht, bei denen „Adsorptionsindikatoren" verwendet werden.

Außerdem wurde nochmals die Möglichkeit, Blei oxydimetrisch, also auf Grund der Reaktion $Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2 \ominus$ zu bestimmen, eingehend geprüft. Da jedoch hierbei nur negative Ergebnisse erzielt wurden, kann auf eine nähere Schilderung der vielfachen Versuche verzichtet werden.

Unter Adsorptionsindikatoren wurden zunächst solche Farbstoffe verstanden, die ähnlich reagieren wie das Eosin bei der bekannten Silber-Halogen-Titration nach K. Fajans[2]). Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Brauchbarkeit von Indikatoren, die nur nach diesem Prinzip reagieren, für die Pb-Bestimmung sehr gering ist [z. B. Kaliumsulfat als Titerlösung und Fluorescein als Indikator[3])]. Einige praktische Erfolge wurden mit Eosin A, Eosin AGZ und Erythrosin als Indikator und Kaliumchromat

[1]) Horst Müller und R. Fricke, diese Ztschrft. **126**, 9 (1943); vgl. auch das dort S. 12 befindliche ausführliche Literaturverzeichnis. — [2]) K. Fajans und O. Hassel, vgl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924). — [3]) S. N. Roy, Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 584 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 206 (1937).

als Maßlösung erzielt. Auch eine große Anzahl der in der vorhergehenden Arbeit[1]) erwähnten Farbstoffe wurde, unter Beibehaltung von Kaliumchromat als Maßlösung, auf ihre Brauchbarkeit geprüft, jedoch ohne Erfolg.

Dagegen wurde ein brauchbarer Umschlag verschiedentlich mit solchen Indikatoren erhalten, deren Farbe von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig ist, so z. B. mit Orthochrom T[2]), Kongorot und 2,6-Dichlorphenolindophenol, wobei der letzterwähnte Indikator sich als der beste erwies[3]). Die Wirkung dieser Indikatoren beruht wahrscheinlich auf ihrer gleichzeitigen Funktion als Adsorptionsindikator und als p_H-Indikator bei „hydrolytischen" Titrationen (wie z. B. von Calcium mit Palmitat nach Blacher).

Bleititration mit Kaliumchromatlösung als Maßlösung und 2,6-Dichlorphenolindophenol als Indikator.

Vorbemerkungen:

Wird eine verdünnte Bleisalzlösung mit einer verdünnten Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol versetzt, so geht die blaue Farbe des Indikators in eine violette über. Wird nun eine verdünnte Kaliumchromatlösung tropfenweise unter Umschütteln zugegeben, so entsteht zunächst eine graue kolloide Trübung, die bei weiterer Zugabe von Kaliumchromatlösung gegen den Äquivalenzpunkt zu immer mehr in Orange wechselt. Am Äquivalenzpunkt schlägt dann die Lösung scharf nach Grün um, und zugleich flockt das Kolloid aus.

Versuchsergebnisse.

I. Halbmikrotitration.

Es wurden die Einflüsse verschiedener Fremdsalze, vor allem auch solcher, die einen Einfluß auf die Wasserstoff-Ionen-Konzentration haben, untersucht. Zur Anwendung kam jeweils eine Bleibromidlösung, die, wie durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt wurde[4]), in 100 *ccm* 0,1832 *g* $PbBr_2$ enthielt, also 0,009984 n oder annähernd 0,01 n war.

Zur Titration gelangten je 20 *ccm* dieser Bleilösung, zu denen noch so viel Wasser (bzw. Wasser und Fremdsalzlösung) zugegeben wurde, daß die Gesamtflüssigkeitsmenge stets 30 *ccm* betrug.

Zur Titration wurde eine Mikrobürette mit einem Gesamtvolumen von 5 *ccm* verwendet. Von der Bürette wurde eine Eichkurve aufgenommen. Bei 5 *ccm* betrug die Abweichung + 0,0155 *ccm* oder + 0,31 %, was bei der Berechnung der Analysenergebnisse berücksichtigt wurde. Die Tropfen

[1]) Vgl. auch das dort befindliche ausführliche Literaturverzeichnis. — [2]) Nach Erna Brennecke, Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse, Bd. 33, 2. Aufl. (1937). — [3]) Dieser Indikator wird von E. Merck auch als Redox-Indikator für den Bereich rh: 20 – 22,5 geführt. — [4]) 100 *ccm* $PbBr_2$-Lösung ergaben 0,1515 *g* und 0,1513 *g* $PbSO_4$.

besaßen die durchschnittliche Größe von 0,04 *ccm*, was bei 5 *ccm* einen Fehler von maximal $\pm$ 0,8 % verursachen konnte, wenn nicht am Ende der Titration „halbe" oder „viertel" Tropfen abgestreift wurden.

Als Titerflüssigkeit wurde eine 0,04 n-Kaliumchromatlösung benutzt. Diese wurde hergestellt, indem Kaliumchromat pro analysi in der Achatreibschale feinst gepulvert, hierauf im Trockenschrank bei 250° C getrocknet (Trocknung bei schwacher Rotglut ergab keine merkbar verschiedenen Ergebnisse) und dann über P_2O_5 erkalten gelassen wurde. Danach wurden 3,884 *g* abgewogen und in Wasser zu 1 *l* aufgelöst.

Der Indikator bestand aus einer frisch bereiteten 0,02 %igen Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol[1]) in Wasser. Zur Anwendung gelangten davon jeweils 20 Tropfen.

1. Versuchsreihe.

Je 20 *ccm* $PbBr_2$-Lösung, entsprechend 0,0207 *g* Pb, ohne Zusatz von Fremdsalzen.

Tabelle I.

Nr.	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Daraus berechnete Menge Pb *g*
1	4,94	0,0205
2	4,94	0,0205
3	4,95	0,0206
4	4,96	0,0206
5	4,93	0,0205
6	4,90	0,0204
7	4,91	0,0204
8	4,90	0,0204
9	4,93	0,0205
10	4,90	0,0204
		Mittelwert: 0,0205

2. Versuchsreihe.

Einfluß von basischen und sauren Zusätzen auf die Titration:

a) Je 20 *ccm* $PbBr_2$-Lösung, entsprechend 0,0207 *g* Pb, mit Zusatz von verdünnter Natriumacetatlösung. Die Angaben über das Verhältnis der Blei-Ionen zu dem Fremdsalz sind in Äquivalenzen gemacht. So bedeutet z. B. 200:1, daß auf 200/2 Blei-Ionen 1 Acetat-Ion kommt usw.

[1]) Das Präparat wurde von der Firma Merck bezogen. Darstellung siehe Ven Hoo, Tsu-Sheng Ma und Peter P. T. Sah, Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. Ser. A. 2, 235 (1934). Die Indikatorlösung muß frisch bereitet sein.

Tabelle II.

Nr.	Anzahl der Titrationen	Verhältnis der Salze: $Pb/_2$: Acetat =	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz*) %	Mittlere Schwankung*) %
1	5	200:1	4,86—4,90	0,0203	0,82	0,4
2	2	200:3	4,85—4,86	0,0202	0,2	0,15
3	3	40:1	4,85—4,86	0,0202	0,2	0,1
4	3	20:1	4,83—4,87	0,0202	0,8	0,4

*) Unter maximaler Differenz wurde der Unterschied ΔF_{max} der beiden am weitesten voneinander liegenden Werte, also nicht die Abweichung vom theoretischen Wert verstanden. Die mittlere Schwankung wurde nach der Formel $\Delta F_{mittel} = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta F^2}{n-1}}$ berechnet.

b) Analoge Versuche wurden mit Kaliumbisulfat angestellt. Bemerkenswert war hierbei, daß kein $PbSO_4$ ausfiel, während sich bei denselben Konzentrationen die Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ sofort trübte.

Tabelle III.

Nr.	Anzahl der Titrationen	Verhältnis der Salze: $Pb/_2$:$KHSO_4$ =	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz*) %	Mittlere Schwankung*) %
1	5	200:1	4,98—5,01	0,0207	0,6	0,2
2	4	40:1	5,03—5,07	0,0208	0,8	0,3

*) Vgl. Anm. zu Tab. II.

3. Titration säurehaltiger Lösungen und Einfluß von Neutralsalzen auf die Titration.

Es wurde der Einfluß von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat auf die Titration untersucht. Man kann hiervon wesentlich größere Mengen als z. B. von Natriumacetat zusetzen. Die Kenntnis des Einflusses von Neutralsalzen ist wichtig, da eine saure oder alkalische Bleilösung ja nicht ohne weiteres zur Titration gelangen kann. Man muß in solchen Fällen vorher mit 0,05 n-Säure oder Lauge neutralisieren[1]). Die Wahl des Indikators für die Neutralisation war dabei nicht einfach. Denn einmal darf er keine störenden Färbungen verursachen, und auf der anderen Seite soll sein Umschlagspunkt ungefähr bei der Wasserstoff-Ionen-Konzentration liegen, die einer „neutralen" (also stöchiometrisch

[1]) Vgl. dazu Tab. II und III; bei diesen Versuchen wurde nicht neutralisiert.

richtig zusammengesetzten) Bleilösung entspricht. Als geeignet erwies sich eine 0,05%ige Lösung von Methylrotnatrium (etwa 3 Tropfen auf 25 *ccm* Lösung). Man titriert auf einen orange Zwischenton. Anschließend wird Dichlorphenolindophenol wie oben zugegeben und das Blei titriert.

a) Säurerung.

20 *ccm* einer etwa 0,01 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung (durch Auswägen als $PbSO_4$ wurden 0,20625 *g* Pb in 200 *ccm* ermittelt) wurden abpipettiert, mit 5 *ccm* 0,1 n-Salpetersäure versetzt und wie beschrieben neutralisiert. Anschließend erfolgte die Titration des Bleis nach Zugabe von 2,6-Dichlorphenolindophenol.

Tabelle IV.

Anzahl der Titrationen	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz %	Mittlere Schwankung %
11	4,93—4,99	0,0206	1,2	0,4

b) Neutralsalze.

Die folgenden Titrationen geschahen wieder mit je 20 *ccm* der oben in den Versuchsreihen 1 und 2 verwendeten $PbBr_2$-Lösung. Das Mengenverhältnis bezieht sich wieder auf halbe Mole Pb-Salz : ganzen Molen Neutralsalz.

Tabelle V.

Nr.	Anzahl der Titrationen	Zusammensetzung der Lösung	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz %	Mittlere Schwankung %
		Natriumchlorid als Fremdsalz				
1	8	$PbBr_2$:2 NaCl = 1:20	4,92—4,95	0,0205	0,6	0,2
2	4	1:100 (!)	4,79—4,87	0,0200	1,7	0,7
		Ammoniumchlorid als Fremdsalz				
3	9	$PbBr_2$:2 NH_4Cl = 1:20	4,91—4,93	0,0204	0,4	0,2
		Ammoniumnitrat als Fremdsalz				
4	4	$PbBr_2$:2NH_4NO_3 = 1:20	4,98—5,00	0,0207	0,3	0,2

c) Einfluß der Verdünnung auf die Titration.

Schließlich wurden noch Titrationen einfacher $PbBr_2$-Lösungen jeweils in einem anderen Gesamtvolumen ausgeführt (unter Verwendung von je 20 *ccm* der $PbBr_2$-Lösung).

Tabelle VI.

Nr.	Anzahl der Titrationen	Gesamtvolumen	Verbraucht 0,04 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz %	Mittlere Schwankung %
1	4	20 *ccm* Gesamtlösung	4,95—4,98	0,0206	0,6	0,2
2	5	45 *ccm* Gesamtlösung	4,94—5,00	0,0207	1,2	0,6
3	4	30 *ccm* Gesamtlösung mit dem halben Gesamtgehalt wie bei Nr. 1 und 2	2,46—2,47	0,0103	0,4	0,2

II. Titration mit höherer Bleikonzentration.

Zur Anwendung gelangten eine 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung und eine 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung. Die Indikatorkonzentration wurde ebenfalls erhöht. Statt einer 0,02%igen Lösung des Indikators wurde eine 0,2%ige Indikatorlösung verwendet. Davon wurden jeweils 10 Tropfen genommen. Bei Anwesenheit von Fremdsalzen wurde die Indikatormenge von 10 auf 20 Tropfen erhöht.

Die großen Mengen von Bleichromat, die bei einer Makrotitration auftreten, verdecken mit ihrer intensiven Körperfarbe die Farbe des Indikators. Der Umschlag ist daher etwas schwerer zu erkennen als bei der Mikrotitration. Dennoch ist der Umschlag scharf zu bestimmen, wenn man folgendes beachtet: Man titriert zunächst wie üblich unter kräftigem Umschwenken. Gegen Ende der Titration färbt sich die Flüssigkeit an der Eintropfstelle grün, während die übrige Suspension noch einen orange Farbton besitzt. In der Nähe des Umschlagspunktes verbreitet sich beim Umschwenken der grüne Fleck nach Zugabe eines Chromattropfens beinahe über die ganze Suspension. Erst bei starkem Umschwenken verschwindet die Farbe wieder ganz. Man titriert nun so lange, bis ein schwach grüner Ton der Suspension bestehen bleibt.

Um zu kontrollieren, ob der Äquivalenzpunkt erreicht ist, läßt man absitzen (was rasch geschieht). Vor dem Umschlag zeigt dann die überstehende Lösung einen rosa Farbton; wenn dagegen der Äquivalenzpunkt erreicht ist, so ist die überstehende Lösung blau. Bei grüner Farbe ist der Äquivalenzpunkt bereits erheblich überschritten.

Wenn größere Mengen Fremdsalze zugegen sind, so erhält man bessere Werte, wenn man nicht auf einen rein blauen Ton der überstehenden Lösung, sondern auf einen mehr violetten Farbton titriert.

1. Versuchsreihe. Einfache Titration.

Es wurde jeweils eine 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung verwendet, deren Gehalt durch Bestimmung als $PbSO_4$ zu 2,0625 *g* Pb in 100 *ccm* gefunden worden war.

Tabelle VII.

Nr.	Abpipettierte Menge 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Daraus berechnete Menge Pb in 100 *ccm* abpipettierter Lösung *g*
1	20	39,91	2,068
2	20	39,95	2,070
3	20	39,98	2,071
4	20	39,97	2,071
5	20	39,90	2,067
6	20	39,95	2,070
7	10	19,94	2,066
8	10	19,92	2,064
9	10	19,84	2,054
			Mittelwert: 2,067

Der maximale Einzelfehler (Abweichung vom theoretischen Wert) ist somit + 0,9%, der Fehler des Mittelwertes + 0,2%.

2. Titration nach vorausgegangener Säuerung bzw. Fremdsalzzusatz.

a) Säuerung.

100 *ccm* neutrale 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung wurden in einen Meßkolben von 250 *ccm* einpipettiert, mit 50 *ccm* 0,1 n-Salpetersäure angesäuert und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Es wurden jeweils 25 *ccm* für eine Titration verwendet. Die Resultate finden sich in Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Anzahl der Titrationen	Verbraucht 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz *) %	Mittlere Schwankung *) %	Abweichung des mittleren vom theoretischen Wert %
7	19,81—19,90	2,0588	0,45	0,17	— 0,18

*) Vgl. Anm. zu Tab. II, S. 16.

b) Titration nach Zusatz von Neutralsalzen.

Tabelle IX.

Anzahl der Titrationen	Verbraucht 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung *ccm*	Mittelwert der daraus berechneten Menge Pb *g*	Maximale Differenz *) %	Mittlere Schwankung *) %	Abweichung des mittleren vom theoretischen Wert %
Kaliumnitrat als Fremdsalz im Verhältnis (vgl. oben): $Pb(NO_3)_2 : 2\,KNO_3 = 1:10$					
5	40,00—40,12	2,0784	0,3	0,1	+ 0,77
Ammoniumnitrat als Fremdsalz im Verhältnis $Pb(NO_3)_2 : 2\,NH_4NO_3 = 1:1$					
7	39,97—40,06	2,0724	0,23	0,1	+ 0,49

*) Vgl. Anm. zu Tab. II, S. 16.

Es sei noch erwähnt, daß der Umschlag des Indikators vollkommen reversibel ist. Es ist sogar möglich, eine Chromatlösung mit eingestellter Bleilösung zu titrieren. Der Umschlag des 2,6-Dichlorphenolindophenols ist hierbei nicht weniger scharf. Es wurden z. B. auf 25 *ccm* der 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung 12,48 *ccm* der 1,9906 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht; dies entspricht 0,2411 *g* K_2CrO_4 gegenüber 0,2427 *g* K_2CrO_4, die in 25 *ccm* 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung theoretisch enthalten waren.

Zusammenfassung.

Es wurden verschiedene Farbstoffe auf ihre Verwendbarkeit als Indikator bei der Titration von Blei mit Chromat geprüft. Dabei wurde ein neuer Indikator in dem 2,6-Dichlorphenolindophenol gefunden. Seine Verwendbarkeit bei der Bleititration wurde eingehender erprobt, und zwar bei Halbmikro- und bei Makrotitration, jeweils mit einfachen Lösungen, nach vorheriger Säuerung und darauffolgender Neutralisation sowie bei Zusatz von Fremdsalzen.

Betrug der Fremdsalzgehalt mehr als das etwa Zehn- bis Zwanzigfache des zu titrierenden Bleies (in Äquivalenten), so wurde bei einer Reihe von Salzen die Erkennung des Umschlages mit zunehmender Fremdsalzkonzentration unschärfer. Hydrolysierende Salze störten besonders stark.

Für die Makrotitration liegt bei richtiger Durchführung der mittlere Fehler unter 0,5%, für die Halbmikrotitration bei ungefähr 1%.

Stuttgart, den 10. Juni 1942.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Bindon.

Von

Gustav Wanag.

Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Riga, Lettland.

[Eingegangen am 28. Dezember 1942.]

Aromatische Nitroverbindungen, besonders die Mononitroverbindungen, geben so gut wie keine allgemeinen charakteristischen Farbreaktionen, so daß sie zu ihrem Nachweis gewöhnlich zu Aminoverbindungen reduziert werden. Da aber auch diese durch keine allgemeine charakteristische Farbreaktion nachgewiesen werden können, diazotiert man die erhaltenen Aminoverbindungen und kuppelt sie mit Phenolen oder aromatischen Aminen, wobei Azofarbstoffe entstehen. Auf diesem langen Wege kann der Nachweis aromatischer Nitroverbindungen verschiedene Störungen erleiden.

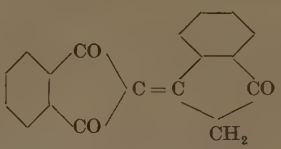
Es ist bekannt, daß die Möglichkeit, Nitroverbindungen zu reduzieren, von Fall zu Fall verschieden ist und daß man dazu verschiedene Reduktionsmittel benutzen muß. Ebenso ist auch die Diazotierbarkeit der entstehenden Amine verschieden. Gewöhnlich diazotiert man in verdünnter mineralsaurer Lösung; es gibt aber auch Amine, die sich nur in konzentrierten mineralsauren Lösungen gut diazotieren lassen, sowie auch solche, bei denen es nur in essigsauren Lösungen gelingt, und endlich solche, die überhaupt nicht diazotierbar sind, z. B. ortho- und para-Aminophenole, einige Aminonaphthole, para-Aminobenzaldehyd u. a., so daß in diesen Fällen die aromatische Nitrogruppe auf die gewöhnliche Art nicht nachweisbar ist.

Die praktische Ausführung des Nachweises der aromatischen Nitroverbindungen erfolgt gewöhnlich so, daß man den auf Nitroverbindungen zu prüfenden Stoff mit Zinn und Salzsäure behandelt, nach Beendigung der Reaktion alkalisch macht, das Amin mit Äther auszieht, den Äther verjagt, den Rückstand in verdünnter Salzsäure löst, mit Natriumnitrit diazotiert und mit einem Phenol, Naphthol oder Amin kuppelt, wobei mehr oder weniger intensive Färbungen entstehen. Enthält die auf Nitrogruppen zu prüfende Substanz auch eine saure funktionelle Gruppe, wie es z. B. bei Nitrosulfosäuren oder bei Nitrocarbonsäuren der Fall ist, so kann man natürlich mit Lauge die entstandene Aminoverbindung nicht ausscheiden und muß andere Wege zur Isolierung dieser Verbindungen suchen.

In den letzten Jahren habe ich in mehreren Arbeiten gezeigt[1]), daß primäre Amine mit Anhydro-bis-indandion oder Bindon charakte-

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 21 (1938); **119**, 413 (1940); **122**, 119 (1941).

ristische Färbungen geben, und zwar aromatische primäre Amine



eine blaue oder bei sehr großer Verdünnung eine grüne Färbung, aliphatische Amine dagegen eine violette Färbung, wobei die Färbungen bei aromatischen primären Aminoverbindungen leichter auftreten und die Reaktion selbst im allgemeinen empfindlicher ist. Da diese Farbreaktion in Eisessig ausführbar ist und da auch die Nitroverbindungen in Eisessig zu Aminoverbindungen reduzierbar sind, so lag der Gedanke nahe, daß man auf diese Weise die Nitroverbindungen einfach nachweisen könnte. Und in der Tat: Gibt man zur Lösung der Nitroverbindung in Eisessig Zinkstaub zu, kocht, bis die auftretenden Färbungen wieder verschwinden, filtriert oder gießt einfach die Flüssigkeit auf Bindon ab und kocht auf, so entsteht eine blaue oder grüne Färbung. Auf solche einfache Weise ist diese Reaktion in unserem Laboratorium schon etwa 10 Jahre zum Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Erfolg verwendet worden[1]); eine systematische Untersuchung dieser Reaktion wurde aber erst unlängst unternommen.

Über die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen sind in den letzten Jahren ziemlich viele Arbeiten erschienen, doch sollen deren Ergebnisse hier nicht angeführt werden, da sie für unsere Zwecke kaum ausnutzbar waren, weil diese Arbeit uns vor eine nur begrenzte Aufgabe stellte. Um den Nachweis der Nitroverbindungen durch Bindon rasch und einfach auszuführen, darf man die Reduktion der Nitroverbindungen nur in Eisessig vornehmen und muß mit Metallen reduzieren, um keine anderen Verbindungen einzuführen, die die Farbreaktion stören könnten; Acetate sind unschädlich, da sie, wie schon früher festgestellt ist, die Reaktion gewöhnlich nicht beeinflussen.

Die Reaktion wurde anfangs beim Nitrobenzol genau studiert, wobei man Nitrobenzol-Lösungen verschiedener Konzentration mit verschiedenen Metallen reduzierte und die reduzierte Flüssigkeit dann weiter mit Bindon kochte. Da aus der früheren Arbeit[2]) bekannt ist, daß die blaue Färbung mit Anilin noch bei einer Verdünnung von $^{n}/_{5000}$ zu beobachten ist, so wurde aus der Verdünnung der Nitrobenzol-Lösung, bei welcher nach der Reduktion noch die blaue Farbe mit Bindon zu beobachten war, auf die Vollständigkeit der Reduktion des Nitrobenzols geschlossen. Zum Beispiel ist die blaue Färbung bei der Reduktion mit

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 416 (1940), Fußnote 1. — [2]) Diese Ztschrft. **118**, 24, 27 (1938).

Zinkstaub noch bei der $^n/_{4500}$-Lösung zu beobachten; daraus kann man folgern, daß nicht weniger als 90% des Nitrobenzols in Anilin umgewandelt ist.

Für präparative Zwecke reduziert man bisweilen die Nitroverbindungen mit Eisen in Eisessig. Für unsere Zwecke erwies sich das Eisen aber als völlig ungeeignet, da sich die Flüssigkeit beim Erkalten sehr dunkel färbt, was die Beobachtung der Färbung mit Bindon unausführbar macht. Als ebenso ungeeignet erwies sich Kupfer, da die Flüssigkeit sich schon von den Kupfer-Ionen blau färbt. Wohl kann die blaue Farbe der Lösung durch kurzes Schütteln mit Zinkstaub beseitigt werden, doch bietet in dieser Form die Reaktion keinen Vorteil mehr. Als ebensowenig geeignet erwies sich Natriumamalgam: Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und in der Flüssigkeit häuft sich viel Natriumacetat an, was eine Enolisierung des Bindons und also eine Rotfärbung hervorrufen kann. Auch Magnesium erwies sich als wenig geeignet, da seine Lösungen in Eisessig mit Bindon rotbraune Färbungen geben.

Weiter wurden noch Zink, Zinn, Aluminium, Cadmium, Blei und Devardasche Legierung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Tabelle I zusammengestellt. Aus dieser ist ersichtlich, daß die geeignetsten Reduktionsmittel Zink, Zinn, Aluminium,

Tabelle I.

Konzentration des Nitrobenzols in Eisessig	Färbung mit Bindon nach der Reduktion mit								
	Zn-Staub	Sn-Pulver	Al-Pulver	Cd-Pulver	Pb-Pulver	Devardasche Legierung	Na-Amalgam	Cu-Pulver	Mg-Pulver
$^n/_{10}$	blau	blau	blau				blau		blau
$^n/_{100}$	blau	blau	blau	blau	blau		blau	blau	blau
$^n/_{1000}$	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	braun
$^n/_{2000}$	blau	blau	blau	blau	blau	grün	violettblau	grün	
$^n/_{4000}$	blau	blau	blau	graubläulich	bläulichgrün	grünlichgrau	grünlichgelb		
$^n/_{4500}$	violettblau		grünlichgelb						
$^n/_{5000}$	grün	grünlichgelb	grünlichgelb	schwach grünlich	schwach grünlich				

Cadmium und Blei sind, da nach der Reduktion mit diesen die Bindonreaktion die größte Empfindlichkeit zeigt. Mit einem, mehreren oder allen dieser fünf Metalle wurden dann die verschiedensten Mono-, Di- und Polynitroverbindungen reduziert; dann wurde die Reaktion mit Bindon ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II (S. 24/28) zusammengestellt.

Tabelle II*).

Untersuchte Verbindungen	Verdünnung, bei der nach der Reduktion mit Zn | Sn | Al | Cd | Pb die blaue Färbung mit Bindon noch zu beobachten ist					Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung des entsprechenden Amins mit Bindon zu beobachten ist
Mononitroverbindungen						
Nitrobenzol	$^n/_{4500}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{5000}$
o-Nitrotoluol	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{4000}$			$^n/_{4500}$
p-Nitrotoluol	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{4000}$			$^n/_{4500}$
o-Nitrodiphenyl	$^n/_{4000}$	+		$^n/_{4000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{4000}$
p-Nitrodiphenyl	$^n/_{4500}$	$^n/_{3000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{4500}$	$^n/_{5000}$	$^n/_{5000}$
o-Nitrotriphenylmethan	$^n/_{3000}$	+		$^n/_{3000}$	$^n/_{4000}$	
α-Nitronaphthalin	$^n/_{4500}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{4000}$			$^n/_{4000}$
β-Nitronaphthalin	+	+		+	+	
5-Nitroacenaphthen	$^n/_{3000}$	+		$^n/_{3000}$	$^n/_{2000}$	
2-Nitrofluoren	+	+		+	+	
o-Chlornitrobenzol	$^n/_{200}$	$^n/_{200}$	$^n/_{200}$			$^n/_{500}$
m-Chlornitrobenzol	+	+		+	+	
p-Chlornitrobenzol	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{4000}$
2-Chlor-4-nitrotoluol	+	+		+	+	
p-Bromnitrobenzol	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{5000}$
o-Nitrobenzylchlorid	$^n/_{2000}$					
m-Nitrobenzylchlorid	+	+		+	+	
p-Nitrobenzylbromid	+					
o-Nitrobenzylalkohol	$^n/_{2000}$	$^n/_{500}$	$^n/_{1000}$		$^n/_{1000}$	
p-Nitrobenzylcyanid	+	+		+	+	
o-Nitrophenol	$^n/_{4000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{4000}$			$^n/_{2000}$
m-Nitrophenol	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{5000}$
p-Nitrophenol	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{5000}$
Nitrokresol ($HO:CH_3:NO_2 = 1:4:2$)	+	+		+	+	
o-Nitroanisol	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{5000}$
p-Nitroanisol	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{2000}$			$^n/_{5000}$
3-Nitroalizarin	—	—	—		—	
o-Nitroacetanilid	$^n/_{1000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{1000}$		$^n/_{100}$	
m-Nitroacetanilid	+	+				
p-Nitroacetanilid	+	+				
3-Nitro-4-acetamino-toluol	+	+				

* Die Wertigkeit der untersuchten Verbindungen ist ausgehend von den entstehenden Aminoverbindungen berechnet worden. So ist eine normale Nitrobenzol-Lösung molar, eine normale Dinitrobenzol-Lösung halbmolar, eine normale Dinitroanilin-Lösung ein Drittel molar (da bei der vollständigen Reduktion drei Aminogruppen entstehen), eine normale Hexanitroazobenzol-Lösung ein Achtel molar (da 2 Mol. des Tetraaminobenzols, also insgesamt 8 Aminogruppen entstehen).

Die in der Tabelle angegebenen Verdünnungen bedeuten nicht die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion; bei weiterer Verdünnung entstehen noch grüne oder grünliche Färbungen, die nicht weniger charakteristisch sind (vgl. die früheren Arbeiten über Aminoverbindungen). In dieser Arbeit ist die Empfindlichkeit nur bis zum Verschwinden der Blaufärbung verfolgt, da die blaue Färbung leichter mit der Farbe der Aminoverbindungen (letzte Spalte) vergleichbar ist. Die wirkliche Empfindlichkeitsgrenze liegt gewöhnlich bei 2—3mal größerer Verdünnung.

Wo die Reaktion nur qualitativ geprüft wurde, bedeutet „+“ eine positive, „—“ eine negative Reaktion.

Untersuchte Verbindungen	Verdünnung, bei der nach der Reduktion mit Zn | Sn | Al | Cd | Pb die blaue Färbung mit Bindon noch zu beobachten ist					Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung des entsprechenden Amins mit Bindon zu beobachten ist
α-Brompropionsäure-o-nitranilid	+	+				
α-Brompropionsäure-p-nitranilid	+	+				
α-Brom-n-buttersäure-m-nitranilid	+	+				
α-Brom-isobuttersäure-o-nitranilid	+	+				
α-Brom-isobuttersäure-p-nitranilid	+	+				
N-(2-Nitro-phenyl)-phthalimid	$^n/_{500}$*	+†	—		+§	
N-(3-Nitro-phenyl)-phthalimid	+	+				
N-(4-Nitro-phenyl)-phthalimid	+	+				
N-(2-Nitro-4-methyl-phenyl)-phthalimid	+	+				
N-(2-Nitro-6-methyl-phenyl)-phthalimid	+	+				
1-Nitro-2-phthalimido-naphthalin	—	—			—	
1-Nitro-2-acetnaphthalid	+					
o-Nitranilin	+	+				
1-Nitro-2-aminonaphthalin	+	+				
1-Nitro-2-aminofluoren	+	+				
m-Nitro-dimethylanilin	+	+		—	+	
Essigsäure-o-nitrophenylester	+	+				
p-Nitro-phenoxy-essigsäure	+	+				
p-Nitro-phenoxy-essigsäureäthylester	$^n/_{4000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	
α-(p-Nitro-phenoxy)-propionsäure	+	+				
m-Nitrobenzolsulfosäure	+	+		+	+	
m-Nitrobenzolsulfosaures Kalium	$^n/_{4000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{1000}$			
p-Nitrotoluol-o-sulfosäure	+	+				
p-Nitranilin-o-sulfosaures Ammonium	+					
p-Nitrophenyl-arsinsaures Natrium	+	+		+	+	
Nitrophenol-arsinsäure (Merck)	$^n/_{500}$	$^n/_{500}$	$^n/_{500}$		$^n/_{500}$	
o-Nitrobenzaldehyd	$^n/_{1000}$	$^n/_{10}$	—		—	
m-Nitrobenzaldehyd	+	+			+	
p-Nitrobenzaldehyd	$^n/_{2000}$	—	—			
2-Nitrofluorenon	+	+		+	+	
o-Nitrobenzoesäure	$^n/_{500}$	$^n/_{200}$	—		+	$^n/_{1000}$
m-Nitrobenzoesäure	$^n/_{1000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{100}$		+	$^n/_{5000}$
p-Nitrobenzoesäure	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{100}$		+	$^n/_{5000}$
o-Nitrobenzoesäure-äthylester	$^n/_{1000}$	$^n/_{500}$	$^n/_{10}$			
m-Nitrobenzoesäure-äthylester	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	$^n/_{10}$		$^n/_{2000}$	
p-Nitrobenzoesäure-methylester	$^n/_{2000}$	$^n/_{1000}$	—		$^n/_{2000}$	
p-Nitrobenzoylchlorid	+	+		+	+	
p-Nitrobenzonitril	+	+		+	+	
o-Nitrophenylessigsäure	$^n/_{100}$§	$^n/_{50}$§		$^n/_{100}$§	$^n/_{10}$§	
p-Nitrophenyl-glycin (Schuchardt)	+	+				
o-Nitrozimtsäure (Schuchardt)	+	+				
m-Nitrozimtsäure	$^n/_{4000}$	$^n/_{2000}$	$^n/_{2000}$			
p-Nitrozimtsäure	+	+			+	

* Nach der Reduktion in der Kälte.

† Nach kurzem Kochen oder nach der Reduktion in der Kälte.

§ Nach kurzem Kochen mit dem Reduktionsmittel.

Untersuchte Verbindungen	Verdünnung, bei der nach der Reduktion mit Zn | Sn | Al | Cd | Pb die blaue Färbung mit Bindon noch zu beobachten ist					Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung des entsprechenden Amins mit Bindon zu beobachten ist
o-Nitrozimtsäure-methylester	+	+				
o-Nitrozimtsäure-äthylester	+	+				
p-Nitrozimtsäure-methylester	+	+				
p-Nitrozimtsäure-äthylester	$n/_{4000}$	$n/_{4000}$	$n/_{2000}$	$n/_{4000}$	$n/_{4000}$	
o-Nitrophenyl-propiolsäure	$n/_{500}$		$n/_{200}$	$n/_{500}$	$n/_{200}$	
α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril	—	—		—	—	
Nitrosalicylsäure	+	+				
3-Nitro-phthalsäure	$n/_{250}$	$n/_{50}$	—	$n/_{50}$	$n/_{50}$	
(3-Nitro-phthalsäure)-isobutylimid	+	+ (grünlich)				
(3-Nitro-phthalsäure)-phenylimid	+	+				
(3-Nitro-phthalsäure)-diphenylylimid	+	—				
4-Nitrophthalsäure	+					
4-Nitrophthalsäure-diäthylester	+	+		+	+	
4-Nitrophthalsäure-anhydrid	$n/_{200}$	$n/_{200}$	—	$n/_{500}$	$n/_{200}$	
4-Nitrophthalsäure-imid	+	+		+	+	
5-Nitro-2-oxypyridin	$n/_{500}$	$n/_{500}$	—	$n/_{500}$	—	
2-Chlor-5-nitropyridin	+					
Pikrolonsäure	+	+			+	
p-Nitro-diphenylamin	+	+		+	+	
4-Nitro-2-aminodiphenylamin	+					
Dinitroverbindungen						
o-Dinitrobenzol	$n/_{500}$	$n/_{150}$		$n/_{500}$	$n/_{50}$	$n/_{100}$
m-Dinitrobenzol	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	$n/_{1000}$		$n/_{1000}$	$n/_{2000}$
Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$)	$n/_{1000}$	$n/_{500}$		$n/_{500}$	$n/_{500}$	$n/_{1000}$
1,4-Dinitronaphthalin	+	+		+		
1,5-Dinitronaphthalin	$n/_{2000}$	$n/_{500}$	$n/_{500}$		$n/_{500}$	$n/_{1000}$
1,8-Dinitronaphthalin	—					—
o,o'-Dinitrodiphenyl	+	+		+	+	
o,o'-Dinitrostilben	+	+		+	+	
p,p'-Dinitrostilben	+			+		
2,7-Dinitrofluoren	+					
Chlor-dinitrobenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$)	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	—		$n/_{2000}$	
Brom-dinitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$)	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	—		$n/_{1000}$	
α-Dinitrophenol ($HO:NO_2:NO_2 = 1:2:4$)	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	—	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	$n/_{1000}$
β-Dinitrophenol ($HO:NO_2:NO_2 = 1:2:6$)	$n/_{2000}$	$n/_{1000}$		$n/_{2000}$	$n/_{1000}$	
γ-Dinitrophenol ($HO:NO_2:NO_2 = 1:2:5$)	+	+		+	+	
Dinitroresorcin ($NO_2:NO_2:OH:OH = 2:4:1:3$)	+	+		+	+	
4,6-Dinitro-2-phthalimido-phenol	+	+				
o,o'-Dinitro-m, m'-dioxy-diphenyl-methan	+	+				

Untersuchte Verbindungen	Verdünnung, bei der nach der Reduktion mit Zn | Sn | Al | Cd | Pb die blaue Färbung mit Bindon noch zu beobachten ist					Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung des entsprechenden Amins mit Bindon zu beobachten ist
2,4-Dinitro-naphthol-1	+	+			+	
1,5-Dinitro-naphthol-2	+					
1,3,5-Dinitroanisol	n/2000	n/1000	—		n/1000	
p,p′-Dinitrobenzophenon	n/2000	n/2000	n/1000	n/2000	n/1000	
1,5-Dinitroanthrachinon	+			+ (grünlich)		
Dinitrophenanthrenchinon	+	+		+	+	
2,4-Dinitrobenzoesäure	n/1000	n/500	—		n/1000	
3,5-Dinitrobenzoylchlorid	n/2000	n/1000	n/1000	n/2000	n/1000	
Dinitrosalicylsäure	+	+				
2,4-Dinitro-α-naphthol-7-sulfosäure	+	+				
2,4-Dinitroanilin	n/1000	n/1000			n/1000	
Pikraminsäure	+	+		+	+	
2,4-Dinitro-diphenylamin	+	+		+	+	
2,4-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin	+	+				
Di-(m-nitro-o-tolyl)-piperazin	+	+				
Di-(m-nitro-p-tolyl)-piperazin	+	+				
Polynitroverbindungen						
Symm. Trinitrobenzol	n/1200	n/300	—	+	+	n/100
2,4,6-Trinitrotoluol	n/500	n/500			—	n/100
2,4,6-Trinitroxylol (1,3)	+	+				
Trinitronaphthalin (Schuchardt)	+	+				
Trinitro-pseudobutyl-toluol (Schimmel)	—	—				
Trinitro-tert.-butyl-m-xylol (Schuchardt)	—	—				
Trinitro-methoxy-methyl-tert.-butylbenzol (Schuchardt)	+	+				
Pikrinsäure	n/100			—	—	
Pikrilchlorid	+	+				
Pikramid	n/100	+	—			
2,4,6-Trinitro-m-kresol (Schuchardt)	n/100	n/500		n/50	n/50	
2,4,6-Trinitroresorcin	n/150	n/250		n/150		
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	+	+	—	+	—	
Phenyl-pikramid-p-carbonsäure	+	+				
Pikril-o-aminobenzoesäure	+	+				
Pikril-α-naphthylamin	+	+				
2,4,6-Trinitro-N-di (β-oxyäthyl)-anilin	+	+				
2,4,6-Trinitrophenylnitramin	+	+				
Tetranitromethylanilin (Tetril)	+	+				
Tetranitronaphthalin (Schuchardt)	+	+				
Tetranitrodiphenylmethan	+	+		+	+	
Tetranitroditolylmethan	+	+				
Hexanitrodiphenylamin	+ (grün)	+ (grünlichgelb)				

Untersuchte Verbindungen	Verdünnung, bei der nach der Reduktion mit Zn | Sn | Al | Cd | Pb die blaue Färbung mit Bindon noch zu beobachten ist					Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung des entsprechenden Amins mit Bindon zu beobachten ist
Nitrosoverbindungen						
p-Nitrosodimethylanilin	+					
p-Nitrosodiäthylanilin	n/2000	n/1000	n/1000	n/2000	n/1000	
Nitrosothymol	n/2000	n/2000		n/2000	n/1000	
4-Nitrosoorcin	+	+		+	+	
1-Nitroso-naphthol-2	n/200	n/200	n/200	—		
2-Nitroso-naphthol-1	n/1000	n/1000	n/1000	n/1000	n/1000	
4-Nitroso-naphthol-1	+	+				
Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen						
Azoxybenzol	n/4000	n/2000	n/2000	n/4000		n/5000
o-Azoxytoluol	+	+				
p-Azoxytoluol	n/2000	n/2000	n/2000	n/1000		n/4500
p-Azoxyphenetol	+	+				
Azoxyzimtsäure	+	+				
Azobenzol	n/4000	n/1000	n/2500	n/4000	n/2500	n/5000
Benzol-azotoluol	+					
p-Azotoluol	+					
p-Oxyazobenzol	n/4000	n/2000	n/4000	n/4000	n/2000	
Benzol-azo-resorcin	+	+				
α-Naphthyl-azo-α-naphthol	+	+				
α-Naphthyl-azo-β-naphthol	+	+				
p-Nitro-azo-phenol	+	+				
p-Amino-azo-benzol	+	+				
Benzol-azo-α-naphthylamin	+	+				
Benzol-azo-β-naphthylamin	+	+				
Chrysoidin	+	+				
Bismarckbraun	+	+				
p-Dimethylaminoazobenzol	n/4500	n/2000		n/4000	n/4000	
Methylrot	n/1000	n/1000	n/1000	n/1000	n/1000	
Kongorot	+	+				
Dianilschwarz R (Meister, Lucius)	+	+				
Hexanitroazobenzol	n/100					
2′,4′-Diaminoazobenzol-4-sulfamid (Prontosil rubrum)	+	+				
Prontosil solubile	+					
Hydrazobenzol	n/4000	n/2000	n/4000	n/4000	n/4000	n/5000
o-Hydrazotoluol	+	+				

Es zeigte sich ziemlich bald, daß nicht alle diese fünf ausgewählten Metalle zur Reduktion der Nitroverbindungen in Eisessig gleichermaßen geeignet sind. So erwies sich beim Aluminium (in Pulverform verwendet), daß eine völlige Auflösung nicht stattfindet. Es bleibt immer eine weiße oder graue Trübung übrig. Diese muß man abfiltrieren oder aber man muß abwarten, bis sie sich absetzt, was einen Zeitverlust bedeutet. Etwas besser wirkt Aluminiumgrieß, doch auch hier kommt man

ohne Filtrieren nicht aus. In einigen Fällen versagt auch die Reaktion, z. B. mit p-Nitrobenzaldehyd, o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäuremethylester, nitrierten Phthalsäuren, vielen Di- und Polynitroverbindungen. In anderen Fällen ist die Empfindlichkeit anormal gering, z. B. mit Nitrobenzoesäuren und ihren Estern.

Als nicht ganz geeignet erwies sich auch Blei. Die Reduktion erfolgt hier langsamer als z. B. mit Zinkstaub. Rasch verläuft nur die erste Phase, bis zur Azoxy- oder Azoverbindung, da sich die Flüssigkeit rasch gelb, rot, braun usw. färbt; die weitere Entfärbung oder Aufhellung der Farbe vollzieht sich aber ziemlich langsam. Bei den Di- und Polynitroverbindungen ist es vielfach nicht gelungen, eine farblose oder hellfarbige Lösung zu erhalten. Gewöhnliches, käufliches grobes Bleipulver wirkt langsamer als das durch Zink aus Bleisalzen niedergeschlagene Blei. Die Lösungen sind fast immer klar und zufällig beim Abgießen mitgerissenes Bleipulver stört die weitere Reaktion mit Bindon nicht. Sonst ist die Reaktion fast immer positiv, wie aus der Tabelle II (S. 24/28) ersichtlich ist, und versagt nur häufiger bei einigen Polynitroverbindungen. Die Empfindlichkeit (bei genügend langer Reduktion) erreicht häufig diejenige bei Verwendung von Zinkstaub.

Zinn ist das verwendbarste Metall zur Reduktion der Nitroverbindungen im Laboratorium. Gewöhnlich verwendet man es zusammen mit Salzsäure. Es zeigte sich aber, daß auch Zinnpulver in Eisessig sehr gut die Nitroverbindungen reduziert. Die Flüssigkeit wird aber milchig getrübt und die Trübung setzt sich nur langsam ab. Deshalb muß man filtrieren oder längere Zeit warten. Bei mittleren Konzentrationen schadet die Trübung bei der Reaktion mit Bindon gewöhnlich nicht, bei Konzentrationen, die der Grenzkonzentration nahe liegen, vermindert diese Trübung aber die Empfindlichkeit. Sonst ist die Reaktion sehr allgemein und versagt nur in einigen einzelnen Fällen, die später näher besprochen werden.

Cadmium ist in seinem Reduktionsvermögen dem Zink ähnlich, nur verläuft die Reduktion etwas langsamer. Es entsteht eine opalescierende bis milchig-trübe Flüssigkeit, was aber die Reaktion mit Bindon nicht zu stören scheint. Die Empfindlichkeiten sind fast immer dieselben wie bei der Verwendung von Zinkstaub, wobei die Reaktion nur sehr selten versagt. Es wurde mit Zink aus Cadmiumsalzen niedergeschlagenes Cadmium verwendet.

Als bestes Reduktionsmittel erwies sich Zinkstaub. Die Reduktion verläuft schnell, die Flüssigkeit bleibt immer klar, färbt sich anfangs gewöhnlich gelb bis braun, häufig auch blau, grün oder violett; die Färbungen verschwinden aber ziemlich rasch und es entstehen endlich farblose oder nur schwach gefärbte Lösungen, die sich beim Stehen häufig wieder dunkler färben, beim Aufkochen dagegen wieder heller werden. Da der

mit Zinkacetat durchsetzte Zinkstaub an den Wandungen des Reagensglases fest haftet, kann man die Flüssigkeit leicht in ein anderes Reagensglas auf Bindon abgießen. Kleine Mengen von mitgerissenem Zinkstaub stören die Reaktion nicht; ein Mitreißen größerer Mengen muß man verhindern, da diese das Bindon reduzieren und so die Empfindlichkeit der Reaktion vermindern können. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist groß. Beim Vergleich mit den Empfindlichkeiten der entsprechenden Amine (siehe Tabelle II, S. 24/28, letzte Spalte) ist ersichtlich, daß die Reduktion der Nitroverbindungen mit Zinkstaub in Eisessig häufig bis über 90% erreicht und in manchen Fällen auch bis 100% hinaufgeht. Das steht allerdings im Widerspruch zu den Literaturangaben[1]), aus denen hervorgeht, daß Reduktionen in Essigsäure an Aminen häufig weniger als 50% der Theorie geben. Diesen scheinbaren Widerspruch kann man so erklären, daß sich die Literaturdaten auf präparative Arbeiten beziehen, bei denen andere Bedingungen bestehen. Hier arbeitet man in sehr verdünnten Lösungen und mit relativ sehr großem Überschuß an Reduktionsmittel, weshalb die Reduktion sehr rasch und vollständig verläuft. In einigen Fällen ist die ermittelte Empfindlichkeit sogar größer als die in der letzten Spalte der Tabelle II (S. 24/28) angegebene, z. B. mit α-Nitronaphthalin, o-Dinitrobenzol, 1-5-Dinitronaphthalin, symm.-Trinitrobenzol. Das kann man so erklären, daß die entstehenden Amine hier im Augenblick der Reduktion reiner entstehen und sofort mit Bindon in Reaktion treten, während bei der Darstellung der Lösungen aus fertigen Aminen diese an der Luft eine Veränderung (Oxydation) erleiden, so daß der Gehalt an Amin tatsächlich immer kleiner ist als berechnet. In einigen Fällen ist die erhaltene Färbung auch reiner. So gab z. B. p, p'-Diaminostilben mit Bindon nur grüne Färbungen, während p, p'-Dinitrostilben nach der Reduktion mit Zink (oder Cadmium) eine rein blaue Färbung gab. Aus diesen Tatsachen folgt, daß das angewendete p, p'-Diaminostilben eine Beimengung enthielt.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Bindonreaktion bei der Reduktion mit Zinkstaub ist sehr groß. Von den Ausnahmen wird gleich die Rede sein. Es ist aber kein Fall bekannt, in dem die Reduktion mit Zinkstaub versagt, mit anderen verwendeten Reduktionsmitteln jedoch positiv ist. Ebenso übersteigt die Empfindlichkeit mit anderen Reduktionsmitteln fast niemals die Empfindlichkeit mit Zinkstaub. Nur bei einigen Polyaminen färben sich die Flüssigkeiten während der Reduktion mit Zinn nicht so dunkel wie mit Zinkstaub, auch oxydieren sie sich nicht so rasch an der Luft.

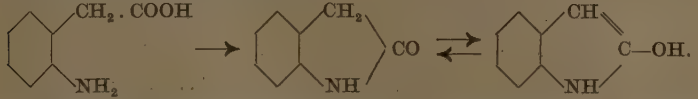
Von den untersuchten etwa 150 verschiedensten Mono-, Di- und Polynitroverbindungen versagte die Reaktion anfangs bei folgenden

[1]) Vgl. W. O. Lukaschewitsch, Journ. allg. Chem. (russ.) 7, 2209 (1937).

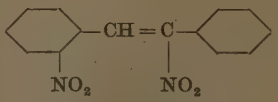
Verbindungen: o-Nitrophenylessigsäure, N-(2-Nitro-phenyl)-phthalimid, 1-Nitro-2-phthalimido-naphthalin, α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, 3-Nitroalizarin, 1,8-Dinitronaphthalin, Trinitropseudobutyltoluol, Trinitro-tert.-butyl-m-xylol und Hexanitrodiphenylamin. Diese Fälle sollen besonders besprochen werden.

Das Versagen der Reaktion mit 1,8-Dinitronaphthalin ist selbstverständlich, da 1,8-Naphthylendiamin das einzige nicht substituierte Amin ist, das mit Bindon keine positive Reaktion gibt.

Das Versagen der Reaktion mit o-Nitrophenylessigsäure erklärt sich daraus, daß die entstehende o-Aminophenylessigsäure sehr leicht Ringschluß zum Oxindol erleidet[1]):



Solche Beispiele sind mehrfach bekannt. So zeigten z. B. P. Ruggli und H. Zaeslin[2]), daß o, o'-Dinitrobenzil zum erwarteten o, o'-Diaminobenzil nicht reduzierbar ist; daneben entsteht Diindol. Ebenso als nicht reduzierbar zum entsprechenden Amin erwiesen sich o-Nitrobenzil[3]), o, μ'-Dinitrostilben[4])



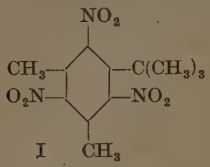
(es entstehen nur Derivate des Indols), o-Nitroacetoveratron[5]), 3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol und seine Derivate[6]) u. a. Auch N-(2-Nitro-phenyl)-phthalimid, 1-Nitro-2-phthalimido-naphthalin[7]) und α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril können leicht solche Ringschlüsse erleiden und darum ist das Ausbleiben der Reaktion mit diesen Verbindungen leicht verständlich. Die Reduktion wurde unter milderen Versuchsbedingungen und zwar nach sehr kurzem Erwärmen oder in der Kälte geprüft. Auf diese Weise konnte man in der Tat mit o-Nitrophenylessigsäure und N-(2-Nitro-phenyl)-phthalimid positive Reaktionen erhalten, nicht aber mit 1-Nitro-2-phthalimido-naphthalin und α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, die keineswegs zu den entsprechenden Aminen reduziert werden konnten.

---

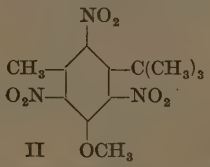
[1]) P. W. Neber, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 826 (1922); G. Hahn und M. R. Tulus, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **74**, 500 (1941). — [2]) Helv. chim. Acta **18**, 845 (1935). — [3]) P. Ruggli und B. Hegedüs, Helv. chim. Acta **22**, 147 (1939). — [4]) P. Ruggli und B. Hegedüs, Helv. chim. Acta **22**, 405 (1939). — [5]) C. Mannich und G. Berger, Arch. der Pharm. **277**, 117 (1939). — [6]) R. Quelet und J. Ducasse, Bull. Soc. Chim. de France [5] **6**, 466 (1939). — [7]) G. B. Crippa und P. Galimberti, Gazz. chim. ital. **59**, 510 (1929).

Das Ausbleiben der Reaktion mit 3-Nitroalizarin ist sicherlich durch das Ausbleiben der Reaktion mit 3-Aminoalizarin zu erklären, da das äußere Bild der Reduktion normal ist: anfangs dunkle Färbung, dann allgemeine Aufhellung bis zum fast vollständigen Verschwinden der Farbe.

Völlig verschieden verhalten sich Trinitroverbindungen vom Typus des künstlichen Moschus, und zwar Trinitro-pseudobutyl-toluol und Trinitro-tert. butyl-m-xylol (I). Die so gut wie farblosen



I



II

Eisessiglösungen färben sich nach dem Behandeln mit Zinkstaub (oder Zinnpulver) rasch intensiv gelb. Bei weiterer Behandlung mit Zinkstaub (oder Zinn) wird diese Farbe nicht heller und die gelbe Lösung gibt keine Färbung mit Bindon. Es scheint, daß in Eisessig die Reduktion die Azostufe nicht überschreiten kann. Es ist doch bemerkenswert, daß fast völlig ähnlich gebautes Trinitro-methoxy-methyl-tert. butylbenzol (II) normal bis zur farblosen Lösung reduziert wird und eine positive Reaktion mit Bindon gibt.

Endlich konnte bei Hexanitrodiphenylamin eine positive Reaktion mit Bindon so erhalten werden, daß man die Lösung in Eisessig anfangs bis zum Sieden erwärmte und dann rasch einen großen Überschuß an Zinkstaub zufügte. Es findet eine stürmische Reaktion statt, und die Flüssigkeit entfärbt sich rasch. Ebenso erwies sich dies Verfahren als das beste auch mit anderen Polynitroverbindungen und überhaupt mit fast allen Nitroverbindungen.

Auch in einigen anderen Fällen zeigen kleine Abweichungen in der Struktur bemerkenswerte Verschiedenheiten bei der Reduktion. So werden z. B. 3-Nitro-phthalsäure und ihr Phenyl-imid normal wie mit Zinkstaub so mit Zinnpulver reduziert. Dagegen läßt sich 3-Nitro-phthalsäure-isobutylimid[1]) leicht mit Zinkstaub reduzieren, aber nur schwach mit Zinnpulver: es entsteht eine stark grün fluorescierende Lösung, die mit Bindon nur eine grünliche Färbung gibt. Das entsprechende Diphenylylimid gibt nach der Reduktion mit Zinkstaub eine normale Reaktion, mit Zinnpulver dagegen keine. Auch hier entsteht mit Zinnpulver eine grün fluorescierende Flüssigkeit. Behandelt man die fluorescierende

[1]) Dargestellt durch Kondensation von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid mit Isobutylamin in Eisessig nach der früher für Phthalsäureanhydrid beschriebenen Methode [G. Wanag, Latvijas Univ. Raksti (Acta Univ. Latviensis chem.) Ser. 4, 405 (1939); Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75, 719 (1942); in Bd. 76 im Druck]. Eine ausführliche Beschreibung wird an anderer Stelle folgen.

Lösung mit Zinkstaub, so verschwindet die grüne Fluorescenz rasch, und die Flüssigkeit gibt mit Bindon eine normale blaue Färbung.

Da die Reduktion der Nitroverbindungen bis zu Aminoverbindungen über verschiedene Zwischenstufen verläuft, geben auch diese Zwischenprodukte, und zwar Nitroso-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, nach der Reduktion mit obengenannten Metallen in Eisessig positive Reaktionen mit Bindon. Viele Beispiele sind aus der Tabelle II (S. 24—28) ersichtlich. Auch andere Verbindungen, bei denen während der Reduktion primäre aromatische Amine entstehen können, geben nach der Reduktion positive Reaktionen mit Bindon, z. B. Arylphenylhydrazine.

Bei o-Nitroaminoverbindungen ist die Reaktion mit Bindon negativ und darum kann man in diesen Verbindungen die Nitrogruppe auf die gewöhnliche Weise nachweisen. Dagegen geben viele andere Nitroaminoverbindungen positive Reaktionen mit Bindon, und in diesen kann man die Nitrogruppe nur nach vorherigem Ausschalten der Aminogruppe nachweisen. Die Ausschaltung erfolgt am besten durch Acetylierung oder überhaupt Acylierung der Aminogruppe, da acylierte Amine sich unter den beschriebenen Bedingungen während der Reduktion nicht spalten. Untersucht sind: Acetanilid, p-Bromacetanilid, Phenacetin, β-Acetnaphthalid, Benzanilid, p-Benztoluid, α-Benznaphthalid, β-Benznaphthalid u. a.

Aliphatische Nitroverbindungen sind wie bekannt nur schwer und unvollständig zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduzierbar, häufig spaltet sich die Nitrogruppe als Nitrit ab. Darum sind aliphatische Nitroverbindungen nach dem hier beschriebenen Verfahren nur in vereinzelten Fällen nachweisbar. Dann entstehen mit Bindon violette oder violettbraune Färbungen.

Reagens.

Man verwendet reines, von Isobindon und Oxydationsprodukten freies Bindon, wie es schon früher beschrieben ist[1]).

Ausführung des Nachweises.

Die auf aromatische Nitrogruppen zu prüfende Substanz übergießt man mit Eisessig, kocht auf, fügt Zinkstaub hinzu und kocht weiter. Die Flüssigkeit färbt sich gewöhnlich gelb bis braun, doch auch blau, grün, violett usw.; diese Färbungen verschwinden aber bei weiterem Kochen und nötigenfalls neuem Zusatz von Zinkstaub ziemlich rasch. Bei verdünnten Lösungen beobachtet man vielfach keine vorübergehende Färbung. Ist die Flüssigkeit wieder farblos geworden oder hellt sie sich nicht weiter auf, so gießt man sie vom überschüssigen Zinkstaub in ein anderes Reagensglas auf etwas Bindon ab und kocht auf. Enthält die zu prüfende Substanz eine aromatische Nitrogruppe, so färbt sich

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 32 (1938).

die Flüssigkeit während des Kochens oder nach dem Erkalten und einigem Stehen blau, violettblau, blaugrün oder grün.

Die Reduktion der Nitroverbindungen mit überschüssigem Zinkstaub in Eisessig verläuft in verdünnten Lösungen gewöhnlich sehr rasch; die Reaktion ist fast immer in wenigen Minuten zu Ende. Ein sehr langes Kochen muß man vermeiden, da es nicht zur Erhöhung, sondern zur Verminderung der Empfindlichkeit führen kann. Es ist vielfach beobachtet worden, daß nach längerem Kochen oder Stehenlassen mit Zinkstaub die Färbung weniger intensiv war. Dafür ein Beispiel: Eine 0,001n-Lösung von o-Nitrodiphenyl in Eisessig gibt nach der gewöhnlichen Behandlung mit Bindon eine dunkelblaue Färbung, dieselbe entsteht auch nach etwa einstündigem Kochen mit Zinkstaub. Nach dreistündigem Kochen dagegen erhält man nur eine grünblaue Färbung. Die restliche Flüssigkeit wurde mit Zinkstaub mehrere Tage sich selbst überlassen; nach dieser Zeit gibt sie mit Bindon keine positive Reaktion mehr.

Das Abgießen vom Zinkstaub gelingt gewöhnlich ohne Schwierigkeiten. Mitgerissenes Zinkacetat und auch etwas Zinkstaub stören die weitere Ausführung der Reaktion mit Bindon nicht. Bei nicht zu verdünnten Lösungen entsteht schon während des Kochens oder während des Erkaltens die richtige Färbung; nur bei Verdünnungen, die den Grenzkonzentrationen der Reaktion nahe sind, muß man etwas länger mit Bindon kochen und auch länger abwarten, bis die richtige Färbung entsteht. Eine rein blaue, violettblaue, blauviolette, violette, grünblaue, blaugrüne, grüne oder grünliche Färbung weist ohne Zweifel auf das Vorhandensein der Nitrogruppe hin; eine rote, braune oder violettrote Färbung ist nicht charakteristisch.

Manche Versuche sind mit 2—3 *ccm* Eisessig ausgeführt. Doch kommt man mit 1 *ccm* Eisessig fast immer aus. Von der Nitroverbindung nimmt man höchstens etwa 1 *mg* (z. B. bei Polynitroverbindungen), gewöhnlich aber nur einen Bruchteil davon. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion in 1—2—3 Min. ausführbar. Bisweilen ist es sogar gelungen, selbst in weniger als 1 Min. die aromatische Nitrogruppe auf diese Weise sicher nachzuweisen.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeit hat sich Herr Ing.-chem. K. Kinstlers erfolgreich beteiligt. Ihm sei bestens gedankt.

Zusammenfassung.

Aromatische Nitroverbindungen kann man durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig und Kochen der abgegossenen Flüssigkeit mit Bindon nachweisen. Es entstehen blaue oder grüne Färbungen. Die Vorteile dieses Nachweises sind: Einfachheit (keine Extraktion oder Filtration, keine Apparatur; es sind nur zwei Reagensgläser nötig), Schnelligkeit (die Reaktion ist in 1—2—3 Min. ausführbar), Sicherheit und sehr

große allgemeine Anwendbarkeit. Die Reaktion versagt nur bei 1,8-Dinitronaphthalin, bei 3-Nitroalizarin, bei einigen Polynitroverbindungen vom Typus des künstlichen Moschus und bei einigen solchen orthosubstituierten Nitroverbindungen, die während der Reduktion leicht Ringschlüsse zu den entsprechenden heterocyclischen Verbindungen erleiden und also überhaupt zu Aminoverbindungen nicht zu reduzieren sind. Bei der Ausführung der Reduktion in der Kälte konnte man auch hier in einigen Fällen noch positive Resultate erhalten. Der Nachteil dieses Nachweises ist, daß er nicht spezifisch für die Nitroverbindungen ist, sondern daß alle Verbindungen, die bei der Reduktion primäre aromatische Aminogruppen bilden können, eine positive Reaktion geben, z. B. Nitroso-, Azoxy-, Azo-, Hydrazoverbindungen, aber auch Arylhydrazine u. a.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler.

Laboratoriumsgeräte aus Gold-Platin. Die Bemühungen, an Stelle des nur in sehr beschränktem Maße zur Verfügung stehenden Platins andere geeignete Metalle, Legierungen oder sonstige Stoffe für die betreffenden Laboratoriumsgeräte heranzuziehen, führten u. a. zur stärkeren Verwendung einer aus 90% Gold und 10% Platin bestehenden Legierung, über deren Eignung K. W. Fröhlich[1]) berichtet. Reines Gold ist als solches zu weich, so daß es für Gebrauchszwecke mit härtenden Zusätzen wie Silber oder Kupfer legiert werden muß. Für die Zwecke des chemischen Laboratoriums sind aber derartige Legierungen wegen der Herabsetzung des edlen Charakters und wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes wenig geeignet. Dagegen scheint die angegebene Legierung von 90% Gold und 10% Platin, wie sich aus einer Zusammenstellung des Verfassers ergibt, in mechanischer Beziehung sogar einige Vorteile zu bieten.

Tabelle I.

Physikalische Eigenschaften von Platin und Gold-Platinlegierung 90/10.

Schmelzpunkt . . .	1775°	1100—1190°
Spez. Gewicht . . .	21,4	19,4
Naturhärte	etwa 42 Brinell-Einheiten	etwa 50 Brinell-Einheiten
Zerreißfestigkeit . .	etwa 14 *kg/qmm*	etwa 19 *kg/qmm*
Streckgrenze. . . .	etwa 2 *kg/qmm*	etwa 3,5 *kg/qmm*
Dehnung	etwa 40%	etwa 38%
Elektr. Leitfähigkeit	9,3 Siemens *qmm/m*	8,4 Siemens *qmm/m*

[1]) Chem. Ztg. **66**, 161 (1942).

Für die Praxis bedeuten diese Zahlen folgendes: Der um 600° niedrigere Schmelzpunkt der Legierung gegenüber demjenigen des Platins läßt diese für diejenigen Fälle ausscheiden, wo höhere Temperaturen als 1000 bis 1050° verlangt werden; denn wegen der Gefahr örtlicher Temperaturschwankungen darf die Gebrauchstemperatur nicht höher liegen. Das niedrigere spezifische Gewicht der Legierung ist von wirtschaftlicher Bedeutung insofern, als man aus der gleichen Gewichtsmenge etwa 10% mehr Geräte herstellen kann. Die höhere Härte bedeutet bis zu einem gewissen Grade größere Widerstandsfähigkeit gegen Kratzer und Verschrammungen. Die höhere Zerreißfestigkeit ist von Vorteil bei der Verwendung der empfindlichen Netzgewebe-Elektroden. Einen besseren Widerstand gegen Einbeulungen und ähnliche Deformierungen verbürgt die erheblich höhere Streckgrenze. Die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit ist für das Anwendungsgebiet der Elektroanalyse ohne praktische Bedeutung.

Für den Analytiker wesentlich wichtiger als die physikalischen Eigenschaften ist das Verhalten des Gerätematerials gegen chemische Einflüsse. Der Verfasser hat dieses unter den Bedingungen, wie sie im Laboratorium vorliegen, mit einer Auswahl von häufig angewendeten Reagenzien untersucht und dabei folgende Ergebnisse festgestellt: Die Mineralsäuren, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Flußsäure greifen die Gold-Platin-Legierung auch in konzentrierter Form nicht an; in Königswasser löst sie sich dagegen noch etwas leichter als Platin. Gegen heiße konz. Phosphorsäure, die Platin etwas angreift, soll sich die Legierung etwas widerstandsfähiger zeigen. Gegen die Kaliumbisulfatschmelze verhält sich die Legierung etwa wie Platin, d. h. bei Temperaturen bis zu 400° ist keine merkliche Gewichtsveränderung festzustellen.

Gegen alkalische Reagenzien wie Natrium-, Kalium-, Bariumhydroxyd und Ammoniak ist die Legierung im allgemeinen ebenso widerstandsfähig wie Platin, nur von cyankalischen Lösungen wird sie, besonders bei Luftzutritt, viel stärker angegriffen. Bei längerer Einwirkung wäßriger alkalischer Lösungen wird die Legierung ein wenig korrodiert, was durch die Gegenwart von Oxydationsmitteln ebenso wie bei Platin beschleunigt wird. Gegen alkalische Schmelzen ist die Legierung widerstandsfähiger als Platin; dies zeigt sich sowohl im Verhalten gegen die Natriumkaliumcarbonatschmelze — über die Einwirkung der reinen Sodaschmelze gibt der Verfasser nichts an[1]) — als auch besonders gegen geschmolzenes Natriumhydroxyd, worüber die Tabelle II (S. 37) genauere Auskunft geben soll.

Stark korrodierend auf die Legierung wirkt jedoch geschmolzenes Kaliumcyanid. Auch gegen die Soda-Salpeterschmelze ist sie empfindlicher als Platin, besonders oberhalb 600°; unterhalb dieser Temperatur treten bei einer Schmelze nur Gewichtsverluste von 2—3 Zehntelmilligrammen auf. Wird der Schmelzkuchen jedoch mit verdünnter Salz-

[1]) Der Schmelzpunkt des Natriumcarbonats liegt bei 853°, sodaß zwischen diesem und der Gebrauchshöchsttemperatur der Legierung nur ein Unterschied von 150—200° ist, was zu äußerst vorsichtigem Arbeiten zwingt (A. E.).

säure herausgelöst, so können Verluste in Höhe mehrerer Milligramme eintreten.

Tabelle II.

Einwirkung von geschmolzenem Natriumhydroxyd auf Platin und Gold-Platin 90/10.

Temperatur Grad C	Dauer der Einwirkung Min.	Gewichtsverlust Platin *mg*	Gewichtsverlust Gold-Platin *mg*
600	20	63,1	62,3
600	20	74,5	43,4
600	20	168,5	24,0
600	20	183,2	37,4
600	20	319,0	20,0
600	20	98,4	28,9
600	20	117,8	5,7
400	20	7,1	1,4
400	20	3,7	1,3

Gegen das Veraschen, Trocknen und Glühen von Niederschlägen in den Gold-Platin-Tiegeln bestehen im allgemeinen keine Bedenken, sofern nicht Glühtemperaturen von über 1000° verlangt werden. Beim Verglühen von Magnesiumammoniumarsenat zu Magnesiumpyroarsenat und von ZinnIV-hydroxyd zu ZinnIV-oxyd wurden am Tiegelboden Aufrauhungen beobachtet, für die Erklärungen noch nicht gefunden wurden. Beim Veraschen von Blut scheint der Schalenboden etwas angegriffen zu werden, was der Verfasser vielleicht auf intermediär gebildete Cyanverbindungen zurückführen zu können glaubt. Die große Empfindlichkeit des Platins gegen Phosphor beim Glühen scheint auch für die Gold-Platin-Legierung zuzutreffen, wenn auch in vermindertem Maße, worüber auch von anderer Seite schon berichtet wurde[1]). Der Verfasser beobachtete z. B., daß eine Gold-Platin-Schale nach vier Veraschungen von Hirsesamen bei der fünften Aschebestimmung einen Bodenriß zeigte, während hingegen eine ganze Anzahl Gebäckveraschungen in Gold-Platin-Schalen ohne Schädigung derselben ausgeführt wurden. Ein allgemeingültiges, abschließendes Urteil liegt also zu dieser Frage noch nicht vor.

In der Elektroanalyse kann der größte Teil der üblichen Bestimmungen unter Verwendung von Gold-Platin-Elektroden 90/10 vorgenommen werden, etwa die Bestimmung von Kupfer in schwefelsaurer Lösung, von Nickel in ammoniakalischer Lösung usw. Bei der Abscheidung des Zinks aus natronalkalischer Lösung verliert die Anode etwas an Gewicht; da das in Lösung gegangene Metall wohl an der Kathode mit abgeschieden wird, empfiehlt es sich, zu diesem Zweck eine

[1]) G. Bauer, Chem. Ztg. 62, 275 (1938); vgl. diese Ztschrft. 120, 197 (1940).

Anode aus Platin zu verwenden. Auch muß die Kathode für diese Zinkbestimmungsart vorverkupfert werden, während man das Metall bei Verwendung einer Platinkathode unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln direkt auf dieser niederschlagen kann[1]). Die anodische Bleibestimmung ist auf Gold-Platin-Anoden nicht durchführbar, weil die Anode selbst nach Ablösen des BleiIV-oxyds in verdünnter Salpetersäure mehrere Milligramme an Gewicht verliert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Eignung der Austauschlegierung (90% Gold- und 10% Platin) für eine ganze Reihe von sonst in Platingeräten ausgeführten Laboratoriumsarbeiten nachgewiesen wurde, daß aber ein allgemeingültiges, zuverlässiges Urteil noch nicht gefällt werden kann. A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner. Edith Kroupa.

Edelmetalle. Von der Silberbestimmung in Silberhalogenidabgängen handelt eine Veröffentlichung von N. I. Kirillow[2]). Vier verschiedene Verfahren wurden einer kritischen Untersuchung unterworfen. Bei dem ersten Verfahren wurde das Halogensilber zwecks Reduktion zuerst mit Hyposulfit behandelt. Nach der zweiten Methode behandelte man das Halogensilber in ähnlicher Weise mit Natriumhydrogensulfit. Bei dem dritten Verfahren wurde die Reduktion der Abgänge durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Kohle in bekannter Weise vorgenommen. Bei der letzten Arbeitsweise endlich wurde das Halogensilber durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu Sulfat aufgeschlossen. Im Anschluß an die Reduktion wurde bei den ersten drei Verfahren der Silberniederschlag bzw. der Silberregulus in Salpetersäure wieder aufgelöst und anschließend das Silber in der salpetersauren Lösung nach Volhard titriert. Auch nach dem Aufschluß mit Schwefelsäure (4. Verfahren) erfolgt die Endbestimmung des Silbers nach Volhard, und zwar ebenfalls in salpetersaurer Lösung, wie in dem Zentralblatt-Referat berichtet wird. Bei dem Vergleich der genannten 4 Verfahren gelangte der Verfasser zu folgendem Endergebnis: Am meisten zu empfehlen ist die Hyposulfit-Methode, da der Zeitbedarf nur etwa 1 bis $1^1/_2$ Stdn. beträgt und dabei doch Werte von ausreichender Genauigkeit erhalten werden. Die übrigen drei Verfahren dagegen liefern sämtlich etwas zu niedrige Werte, und auch ihr Zeitbedarf ist wesentlich größer (bei dem Aufschlußverfahren mit Schwefelsäure bis zu 12 Stdn.).

Zur Bestimmung des Silbers in gebrauchten Fixierbädern geben H. Arens und H. Berger[3]) ein vereinfachtes, schnelles Verfahren

[1]) W. Grünewald, Degussa-Metallberichte 1941, S. 199. — [2]) Wiss. Inst. für Kino und Film (russ.) 5, 36 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1621 (1939). — [3]) Veröffentl. wiss. Zentr. Lab. photogr. Abt. Agfa 5, 305 (1937); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 2540 (1939).

an. Aus dem Bericht im Chemischen Zentralblatt sind folgende Einzelheiten zu entnehmen: Man mißt 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung ab und fügt aus einer Bürette nacheinander 10 gleiche Anteile einer Fällungsflüssigkeit hinzu. Nach jeder Zugabe wird kräftig durchgemischt, ein Tropfen aus dem Fällungsgemisch entnommen und auf einem geeigneten Reagenspapier getüpfelt. Solange der Endpunkt der Titration noch nicht erreicht bzw. überschritten ist, entsteht auf dem Papier ein farbiger Tüpfel. Aus der Anzahl der Tüpfel kann direkt auf den Gehalt der Probelösung an Silber geschlossen werden. Die Konzentration der Fällungsflüssigkeit ist so gehalten, daß die Anzahl der Farbtüpfel direkt die Gramme Silber in einem Liter der Probelösung anzeigt. Welcher Art die angewendete Fällungsflüssigkeit und das Reagens des Tüpfelpapieres sind, ist aus dem Zentralblatt-Referat leider nicht zu entnehmen[1]). Sowohl Fällungsreagens als auch Reagenspapier soll in den Handel gebracht werden.

Von einer Vereinfachung dieses Verfahrens berichtet der eine der beiden Verfasser[2]) etwas später. Sie besteht darin, daß die Zugabe der Fällungsflüssigkeit nicht mehr so wie bisher aus einer Bürette in abgemessenen Mengen, sondern tropfenweise erfolgt. Der Silbergehalt der Probelösung ergibt sich dann aus der Anzahl der zugesetzten Tropfen und nicht mehr aus der Anzahl der Farbtüpfel. Je 10 Tropfen der Fällungsflüssigkeit entsprechen 1 g Silber, bezogen auf ein Liter der Probelösung.

Über den Nachweis und die Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren in metallischem Platin findet sich im Schrifttum eine kurze Notiz von J. Fischer[3]) (Hanau). Der Verfasser teilt mit, daß es gelungen sei, als Ursache für die häufig zu beobachtende Rißbildung an Platingeräten (Tiegel und Schalen) eine spurenweise Verunreinigung des Metalles durch Phosphor oder Arsen nachzuweisen. Die Gehalte an Phosphor bzw. Arsen sind jedoch so niedrig, daß der Verfasser sich gezwungen sah, zu diesem Zweck vorerst halbmikrochemische Nachweisverfahren auszuarbeiten. Nach diesen Verfahren soll es möglich sein, 1 γ Phosphor bzw. Arsen in 0,1*g* Platin zu erkennen und auch mengenmäßig zu schätzen. Leider fehlen nähere Angaben über die Durchführung dieser Untersuchungen. Die Notiz enthält bloß kurze Hinweise auf die angewendeten Nachweisreaktionen. So wird für den Nachweis des Phosphors die Fällung als gelbes Ammoniumphosphomolybdat nach erfolgter Entfernung des Platins, für den Nachweis des Arsens eine Abänderung der Gutzeitschen Reaktion angegeben. Zum Nachweis des Phosphors hat der Verfasser außerdem noch ein qualitatives Schnellverfahren ausgearbeitet, über das jedoch weitere Angaben fehlen. R. Reissner.

Mikrobestimmung von Arsen. Die Bestimmung geringer Arsenmengen in Kupfer wird von B. Park[4]) beschrieben, der hierzu 10 *g*

[1]) Möglich wäre z. B. die Verwendung einer Chloridlösung als Fällungsflüssigkeit und eines mit Alkaliarsenat getränkten Tüpfelpapieres (R. R.). — [2]) H. Arens, Veröffentl. wiss. Zentr. Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 270 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4162 (1939). — [3]) Angew. Chem. **51**, 191 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 97 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1478 (1940).

Material verwendet. Nach Lösen der Probe in einer mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzten Mischung von 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und ebensoviel konz. Salpetersäure dampft man bis zur Vertreibung der Stickoxyde ein, setzt eine wäßrige Lösung von 10 *g* Weinsäure zu und verdünnt auf 350 *ccm*. Die Hauptmenge an Kupfer wird nun elektrolytisch abgeschieden, indem man unter Verwendung von Platinelektroden (ein großes Drahtnetz als Kathode und ein Draht als Anode) mit etwa 4 Amp. und 2,5 Volt elektrolysiert. Nach ungefähr 4 Stdn., wenn die Lösung nur mehr schwach blau erscheint, bricht man die Elektrolyse ab und entfernt die Elektroden. Anschließend neutralisiert man den Elektrolyten mit Ammoniak, säuert je 100 *ccm* der Lösung mit 3,4 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünnter Salzsäure wieder an und fällt die Sulfide durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren löst man den Niederschlag unter Kochen in konz. Salpetersäure, filtriert die Lösung und engt sie auf 5 *ccm* ein. Die Endbestimmung des Arsens kann nun auf spektrographischem Wege oder mittels einer anderen empfindlichen Methode erfolgen. Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Edith Kroupa. P. Kainrath.

1. Elementaranalyse.

Untersuchungen über die Beanspruchung des Bleidioxyds in der Mikro-Elementaranalyse liegen von A. Friedrich[1]) vor. Zur Erreichung höchster Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenwerte war eine experimentelle Klarstellung jeder einzelnen Phase der Bestimmung wünschenswert, wobei natürlich auch Wirkungswert und Einfluß des Bleidioxyds zu behandeln waren. Diese zur Absorption saurer Verbrennungsprodukte hervorragend geeignete Verbindung enthält bekanntlich je nach der Temperatur mehr oder weniger Wasser, so daß eine einwandfreie Wasserstoffbestimmung in Frage gestellt schien. Nur durch Einführung der temperaturkonstanten Hohlgranate wurde eine durchschnittliche Genauigkeit von $\pm 0{,}25\%$ für den Wasserstoffwert erreichbar. (Der Blindversuch wird außerdem mitunter durch allmähliche Abgabe des bei gewöhnlicher Temperatur absorbierten Kohlendioxyds und der damit verbundenen Gewichtszunahme des Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchens gestört.) Abgesehen von einer völligen Aufgabe des Bleidioxyds (Arbeiten mit metallischem Kupfer im Stickstoffstrom) konnte wohl nur eine Verminderung der anzuwendenden Mengen eine weitgehende Ausschaltung seines ungünstigen Einflusses ermöglichen, was auch im Gegensatz zu Untersuchungen von M. Boëtius[2]) und J. Lindner[3]) tatsächlich gelang. In einer Verbrennungsapparatur mit Platinkontakt konnten bei

[1]) Mikrochemie **23**, 129 (1937/38). — [2]) Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von F. Pregl, S. 63 (1931). — [3]) Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 177 (1935).

der Methodik des Verfassers[1]) mit höchstens 0,5 *g* Bleidioxydpulver in einem Schiffchen entsprechender Größe fünf bis sechs und mehr Analysen stickstoffhaltiger Körper ohne die geringste Störung der Analysenwerte ausgeführt werden.

Zur Prüfung der vorliegenden Verhältnisse waren nun der Anteil des aus organischer Substanz während der Verbrennung in Stickstoffdioxyd übergeführten Stickstoffs, ferner die zur quantitativen Absorption der Stickoxyde aus zwei Verbrennungen erforderliche Mindestmenge an Bleidioxyd und die Art des Absorptionsvorganges (Reaktion an Oberfläche oder tieferen Schichten) festzustellen. Zur Lösung der ersten Frage wurde eine mit Bleinitrat geeichte Apparatur verwendet, die eine Erfassung des Stickstoffdioxyds über die aus neutraler Kaliumjodidlösung ausgeschiedene Jodmenge ermöglicht ($NO_2 + KJ = KNO_2 + J$). Dabei wurde nachgewiesen, daß die aus organischer Substanz entstehende Stickstoffdioxydmenge von der Ausführung der Verbrennung abhängt und daß nur etwa 56—6% des Stickstoffs in das Dioxyd übergeführt werden (Nitroso- und Nitroverbindungen ergeben naturgemäß die höheren Werte), während der Rest in elementarer Form entweicht. Daraus ergibt sich also eine verhältnismäßig geringe Beanspruchung des Bleidioxyds. Da eine raschere Zersetzung der Substanz zu einer Vermehrung der Stickstoffdioxydmenge führt, wurde ferner eine vergleichende Untersuchung über diese Frage mit der Schiffchenmethode von Pregl und dem verbesserten Verfahren des Verfassers [einseitig geschlossenes Substanzröhrchen[1])] ausgeführt. Wie vorauszusehen, führte das Verfahren von Pregl mit offenem Schiffchen tatsächlich zu weit höheren Stickstoffdioxydwerten (23—30% des Stickstoffgehaltes gegen 13%), wobei im Gegensatz zur anderen Methode auch eine Beeinflussung durch den Katalysator (Kupferoxyd führte mehr Stickstoff in das Dioxyd über als Platin) ersichtlich war. Zwecks Prüfung des Aufnahmevermögens wurde eine gewogene Menge bei 200° getrockneten Bleidioxyds (0,7426 *g*) bis zur Erschöpfung (Prüfung mit vorgelegter Kaliumjodidlösung) im Verbrennungsrohr belassen. Nach Verbrennung von 50 *mg* Pikrinsäure war der Zustand erreicht und das Bleidioxyd hatte 12,2 *mg* an Gewicht zugenommen, woraus sich ein Aufnahmevermögen des Präparats von etwa 1,64% seines Gewichtes ergibt [gegenüber einem aus der Gleichung $PbO_2 + 2\,NO_2 = Pb(NO_3)_2$ errechneten Wert von 11,7%[2])]. Die Oberfläche des Bleisuperoxyds betrug etwa 1,7 *qcm*. Bei Untersuchung der Frage, ob die Absorption an der Oberfläche oder in tieferen Schichten eintritt, wurden 111,8 *mg* Bleidioxyd als eben den Boden des Schiffchens bedeckende Schicht angewendet, wobei nach Verbrennung von etwas über 10 *mg* Pikrinsäure eine Jodausscheidung auftrat. Aus der Gewichtszunahme von 3,9 *mg* (entsprechend 3,48% des Bleidioxydgewichtes) geht hervor, daß eine größere Oberfläche erhöhte Wirksamkeit mit sich bringt, daß aber auch die tieferen Schichten, wenn auch in vermindertem Maße, an der Reaktion teilnehmen. Als Optimum ergibt sich daraus theoretisch eine 0,2 *g* betragende Bleidioxyd-

[1]) Angew. Chem. **45**, 476 (1932); vgl. diese Ztschrft. **89**, 300 (1932). — [2]) W. R. Kirner zieht eine andere Reaktionsgleichung vor [Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 342 (1938)].

menge, die bei Einwagen von 3—4 *mg* Substanz für 5—6 Verbrennungen von Pikrinsäure bzw. 10—12 Verbrennungen anderer Stickstoffverbindungen ohne Nitro- oder Nitrosogruppen reichen sollte und somit für die fortlaufenden Analysen eines Tages genügt. Bei dieser Menge, die eine etwa 1 *mm* hohe Schicht am Boden des Schiffchens ergibt, ist eine Störung der Wasserstoffbestimmung nicht mehr zu erwarten. Die experimentelle Prüfung stimmt weitgehend damit überein, da bei obigen Bedingungen 4 Verbrennungen von Nitro- bzw. Nitrosokörpern oder 8 Verbrennungen anderer stickstoffhaltiger Verbindungen (beides unter den günstigeren Verhältnissen der Verbrennung mit Substanzröhrchen) einwandfrei ausführbar waren. Die Erschöpfung zeigt sich durch allmähliches Ansteigen der Wasserstoffwerte und später durch starke Erhöhung der Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte. (Die für die Apparatur erforderlichen Gummischlauchstücke wurden über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, und als Gleitmittel wurde Graphitvaseline verwendet.) Tatsächlich ist daher eine Menge von 0,5 *g* Bleidioxyd für 10—20 Verbrennungen ausreichend (Abweichung der Wasserstoffwerte meist innerhalb 0,1%, bei hohem Halogengehalt 0,2%), und als einziger Nachteil dieser Menge ist die lange Zeitdauer bis zur völligen Entwässerung anzusehen, der wahrscheinlich durch geeignete Vorbehandlung (Vortrocknen bei 100° im Vakuum) behoben werden könnte. 0,2—0,3 *g* Bleidioxyd dagegen sind aus den angeführten Gründen für das Friedrichsche Verfahren einwandfrei geeignet, während die Ausführung der Verbrennung nach Pregl wohl das 10—20fache davon, nicht aber die Ausfüllung des Rohrquerschnittes erfordert. Abgesehen von ungünstigen Oberflächenverhältnissen (Verwendung von Bleidioxyd in Kügelchen oder Bleidioxydasbest) ist dabei auch ein etwaiges Temperaturgefälle im Innern des Rohres in Betracht zu ziehen, wodurch die Konstanz der Wasserstoffwerte und die Wirksamkeit des Präparats in Frage gestellt wären. Edith Kroupa.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenhydrate. Eine neue Methode zur analytischen Trennung verschiedener Zucker geben Ch. D. Hurd und S. M. Cantor[1]) an. Sie beruht auf der Methylierung der Zucker und der darauffolgenden fraktionierten Vakuumdestillation der Methyläther. Ein besonderer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß von vielen Methyläthern der Zucker physikalische Konstanten bekannt sind, wodurch die Erkennung sehr erleichtert wird. Zur Methylierung erwiesen sich die verschiedenen üblichen Methoden als ungeeignet, da die Ausbeuten, wenn Gemische vorliegen, sehr schwankend sind; außerdem treten manchmal vielleicht Konfigurationsänderungen auf (z. B. zeigt das durch wiederholte Methylierung gebildete β-Methyl-tetramethylglucosid nicht die richtige Drehung. Es scheint dabei annähernd zu $^1/_5$ das α-Isomere entstanden zu sein). Bei Disacchariden kann zudem noch Hydrolyse eintreten. Ein Umweg führte zum Ziel: Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0°, Ersatz der Acylalgruppe[2]) durch Chlor, Austausch des Chlors gegen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 2677 (1938). — [2]) Für die Gruppe —C—O—C≡ vorgeschlagene Bezeichnung.

Methoxyl, Hydrolyse unter Schonung der glucosidischen Methoxylgruppe, Methylierung der alkoholischen Hydroxylgruppen und schließlich fraktionierte Vakuumdestillation. Die Einführung des Chlors erfolgt am besten mit Titantetrachlorid in Chloroform[1]), da so Strukturänderungen ausgeschlossen sind. In Zuckerderivaten, die keine freie Acylalgruppe enthalten, wie Saccharoseoctaacetat und Lävoglucosan, erfolgt natürlich kein Austausch gegen Chlor. Die Arbeitsweise geht aus einem Beispiel hervor: 5 *g* β-Maltoseoctaacetat (Schmelzpunkt 157—158°) werden in 35 *g* trockenem Chloroform gelöst. Durch einen Tropftrichter fügt man langsam eine Lösung von 3 *g* Titantetrachlorid in 25 *g* Chloroform zu, erwärmt unter Rückfluß 2 Stdn. auf dem Wasserbad auf 50° und eine weitere Stunde auf 70°, wobei man eine klare gelbe Lösung erhält. Durch Krystallisation aus Äther erhält man 2,2 *g* Krystalle (Schmelzpunkt 77—78° $[\alpha]_D^{20} = 151{,}8°$) und 2 *g* eines Sirups, der beim Trocknen ein weißes Pulver gibt ($[\alpha]_D^{20} = 142{,}1°$). Die Ausbeute an Heptaacetylmaltosylchlorid beträgt 86,5%.

Der Ersatz des Chlors durch Methoxyl gelingt am besten mit Methanol und Silbercarbonat[2]) bei 12—15stündigem Schütteln des Reaktionsgemisches. Andere Methoden (z. B. Methanol-Pyridin, Natriummethylat) versagten teilweise. Die Verseifung erfolgt vorteilhaft nach G. Zemplén[3]) mit Natriummethylat, wodurch nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Die nun folgende Methylierung wird nach W. N. Haworth mit Dimethylsulfat und Lauge durchgeführt; aber auch nach I. E. Muskat[4]) in flüssigem Ammoniak wurden gute Ergebnisse erhalten. Obwohl nach der ersten Methode in einem Arbeitsgang keine vollständige Methylierung erreicht wird, stört dies die Trennung nicht, da die Ausbeuten immer gleich sind (Glucose 38,5%, Maltose 37,1%). Bei der Trennung von Glucose und Maltose erhält man mit zunehmendem Gehalt an Monosaccharid zu niedrige Werte für dieses. Zum Ausgleich wurde an Hand der Analyse von Gemischen bekannter Zusammensetzung eine Kurve konstruiert, die eine Korrektur der Werte gestattet (Abb. 9). Der absolute Fehler der Methode schwankt, lag aber bloß in einem Fall über 3%. Von Monosacchariden konnten erfolgreich Aldohexosen (Glucose), Aldopentosen (Xylose), Methylpentosen und Lävoglucosan, dagegen nicht Fructose bestimmt werden. Bei Disacchariden war eine Bestimmung bei Zuckern sowohl des Maltose- als auch des Trehalose-Typs möglich. Bei Rohrzucker tritt bei der Methylierung Hydrolyse im Ausmaß von 11% ein; wenn das berücksichtigt wird, sind auch hier die Ergebnisse brauchbar. Bei Anhydrosearten gelingt die Analyse, wenn die Sauerstoffbrücke der Einwirkung des Titantetra-

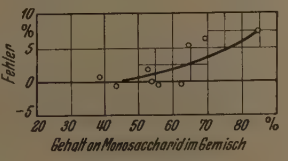


Abb. 9.
Korrekturkurve.

[1]) E. Pacsu, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1508 (1928). — [2]) E. Fischer und E. F. Armstrong, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2885 (1901). — [3]) G. Zemplén und A. Kunz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1705 (1923). — [4]) Journ. Americ. Chem Soc. **56**, 693, 2449 (1934).

chlorids standhält. Weiterhin sind die Trennung von Hexosen und Pentosen (d-Glucose-d-Xylose) und die Analyse des nach Krystallisation der Glucose zurückbleibenden Gemenges aus dem Stärkehydrolysat, dem sogenannten Hydrol, möglich. Letztere ergab die Anwesenheit eines Trisaccharids.

Bei Monosacchariden ist eine Erkennung auf Grund der spezifischen Drehung der Derivate und durch Hydrolyse des glucosidischen Methoxyls mit darauffolgender Bereitung eines Anilin-Kondensationsproduktes leicht möglich. Da dies bei Disacchariden wegen der gleichzeitig erfolgenden Hydrolyse der Disaccharidbindung unmöglich ist, wird mit Methyljodid-Silberoxyd[1]) wiederholt nachmethyliert, im Hochvakuum destilliert und die Drehung der reinen Methyläther bestimmt.

Die Destillation erfolgt im Hochvakuum bei etwa 10^{-4} *mm* Druck in einem Claisenkolben von 20, 50 oder 125 *ccm*, dessen seitliches Rohr elektrisch auf 80—90° erwärmt wird. Als Vorlage wird ein Euter für fünf Fraktionen benutzt. Ein Kondensor verhindert das Übergehen tiefer siedender Teile in die Pumpe. Die Verbindungen erfolgen durch Schliffe. Der Druck wird mit einem modifizierten Mc Leod-Manometer gemessen, bei dem das Quecksilber mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe immer zurückgesaugt werden kann. Weitere Einzelheiten der Apparatur gehen aus einer im Original befindlichen Abbildung hervor.

Analysenvorschrift: 25 *g* des trockenen Gemisches werden in 156 *g* trockenem Pyridin mit 120 *g* Essigsäureanhydrid 48 Stdn. bei 0° und anschließend 4 Stdn. bei 70° behandelt. Es werden 250 *ccm* Chloroform zugesetzt, danach wird die Lösung zweimal mit je 300 *ccm* 4 n-Salzsäure, zweimal mit je 200 *ccm* verdünnter Sodalösung und zweimal mit je 200 *ccm* Wasser gewaschen. Schließlich wird über entwässertem Natriumcarbonat getrocknet. Man setzt eine Lösung von 28 *g* Titantetrachlorid in 150 *ccm* absolutem Chloroform zu, kocht 2 Stdn. bei 70° auf dem Wasserbad und läßt 5 Stdn. stehen. Eine Trübung der Lösung ist bedeutungslos. Die Lösung wird auf zerkleinertes Eis gegossen und die Chloroformschicht säurefrei gewaschen. Nach Trocknung über wasserfreier Soda entfernt man das Chloroform auf dem Dampfbad, nimmt den Sirup in 700 *ccm* absolutem Methanol auf und schüttelt nach Zugabe von 25 *g* Silbercarbonat 12—16 Stdn. auf der Maschine. Man filtriert den Silberrückstand ab und setzt 200 *ccm* trockenes Chloroform und eine Lösung von 1 *g* Natrium in 50 *ccm* Methanol zu. Nunmehr läßt man 6 Stdn. bei 0° stehen und verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser. Die wäßrige Schicht wird mit Essigsäure gegen Lackmus neutralisiert und im Vakuum auf 30 *ccm* eingeengt. Der meist dunkelbraune Sirup wird auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt und innerhalb 3 Stdn. tropfenweise mit 150 *ccm* Dimethylsulfat und einer Lösung von 140 *g* Natriumhydroxyd in 200 *ccm* Wasser (auf 2 Tropfen Dimethylsulfat nimmt man 3 Tropfen Lauge) versetzt. Unter Rühren erwärmt man 1½ Stdn. auf 100° und kühlt ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und 4mal mit je 25 *ccm* Chloroform behandelt, während das Filtrat 4mal

[1]) T. Purdie und J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc. London **83**, 1021 (1903).

mit je 100 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt wird. Die vereinigten Chloroformauszüge werden über entwässertem Natriumcarbonat getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in die Destillationsapparatur gebracht und nach Entfernung des restlichen Chloroforms im Hochvakuum destilliert. Durch Siedesteinchen läßt sich das Stoßen vermindern. Bei 0,02 *mm* gehen die Monosaccharide bis 110° über, der Rest besteht aus Disacchariden. Sind auch Trisaccharide zugegen, so werden die Disaccharide gleichfalls übergetrieben und die Trisaccharide bleiben zurück. Die Fraktionen werden gewogen, und durch Anbringung der nötigen Korrekturen wird der Zuckergehalt ermittelt.

Das umfangreiche Zahlenmaterial, besonders über Analysen von Glucose-Maltose-Gemischen, muß im Original eingesehen werden.

Zur Trennung von Hexosen und Pentosen wird bei 0,03—0,04 *mm* Druck in einem Kolben, dessen seitliches Ansatzrohr 10 *cm* lang ist, mit einer Geschwindigkeit von 3—5 Tropfen je Minute destilliert. Für die Trennung eines Gemisches aus 10 *g* Glucose und 10 *g* Xylose nach dieser Vorschrift ergibt sich die aus Abb. 10 ersichtliche Kurve.

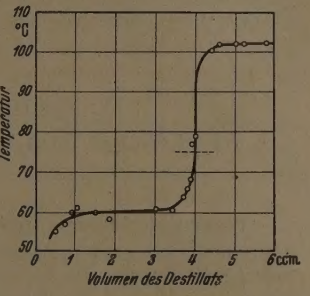


Abb. 10.
Trennung eines Gemisches von Xylose und Glucose.

Die Identifizierung der einzelnen Fraktionen erfolgt in üblicher Weise durch Bestimmung der Drehung.

Zur Analyse des Hydrols[1]) wird dieses durch 5maliges Versetzen mit dem gleichen Volumen Toluol und jedesmaliges Abdampfen des letzteren bei 11—15 *mm* und 95° Wasserbadtemperatur getrocknet. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird die zurückbleibende glasige Masse flüssig und kann herausgegossen werden. Die Bestimmung wird mit 25 *g* wie zuvor ausgeführt, doch wird das Gemisch mit Pyridin vor Zusatz des Essigsäureanhydrids leicht erwärmt. Bei der Destillation gehen Monosaccharide bei 0,001—0,008 *mm* bis 110° über; die Disaccharide folgen bei 160—190° (250° Badtemperatur). Der Rückstand wird mit 250 *g* Methyljodid und 25 *g* Silberoxyd nachmethyliert. Nachdem man filtriert und das überschüssige Methyljodid entfernt hat, kann man im Hochvakuum bei 250° Badtemperatur noch etwas Disaccharid abdestillieren. Der Rückstand wird, auf Grund einer nach K. Rast durchgeführten Molekulargewichtsbestimmung, als Trisaccharid bezeichnet. Die Monosaccharidfraktion scheint nur Glucose zu enthalten. Die Untersuchung der Di- und Trisaccharidfraktion wird weiter fortgesetzt.

P. Kainrath.

Die Bestimmung von geringen Mengen Kupfer und Mangan in Farbstoffen und anderem organischen Material wurde von G. F. Palfrey,

[1]) Mutterlauge von der Krystallisation der Glucose aus dem sauren Hydrolysat der Getreidestärke.

R. H. Hobert, A. F. Benning und I. W. Dobratz[1]) durchgeführt. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanz auf nassem Wege wurde ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd verwendet. Für die Kupferbestimmung wurde auf die colorimetrische Methode mit Natrium-Diäthyldithiocarbamat von T. Callan und J. A. Russell Henderson[2]) zurückgegriffen, während das Mangan durch Oxydation mit Kaliumperjodat in Kaliumpermanganat übergeführt und nach dem gleichen Prinzip wie das Kupfer durch Titration einer Blindprobe mit einer Permanganat-Standardlösung auf gleichen Farbton bestimmt wird. Der erforderliche Blindversuch wird unter Ausführung des gesamten Arbeitsganges erhalten. In Proben von 5 *g* Farbstoff, Gummi u. a. ist die Bestimmung von Kupfer und Mangan bis zu 0,0002% (0,01 *mg*) bzw. 0,0001% (0,005 *mg*) bei einer Genauigkeit von ±5% möglich und auch in Gegenwart von Eisen, Blei, Zink, Barium, Aluminium und geringen Mengen Cadmium durchführbar.

Edith Kroupa.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Wasseruntersuchung. In einer Zuschrift über die Härte des Wassers und ihre Bestimmung nimmt W. Wesly[3]) zu einer Arbeit von P. Herrmann[4]) Stellung, in der der Vorschlag gemacht wird, bei Natriumhydrogencarbonat enthaltenden Wässern das Natriumhydrogencarbonat durch Kochen erst in Calciumcarbonat umzusetzen und dann erst die allein gelöst bleibende Nichtcarbonathärte nach C. Blacher[5]) zu bestimmen. Der Verfasser wendet sich gegen diese Methode, die er wegen der immerhin in Betracht kommenden Löslichkeit des Calciumcarbonats für fehlerhaft hält. Besonders fehlerhaft muß das Verfahren in Gegenwart von viel Magnesiumsalzen werden, da Magnesiumcarbonat sehr leicht löslich ist. P. Herrmann[6]) wendet sich in einer zweiten Zuschrift gegen diese Ausführungen. Er hält vor allem den durch die Löslichkeit des Calciumcarbonats bedingten Fehler nicht für wesentlich.

Ein neues Hydrotimeter mit automatischer Nullpunkt-Einstellung für die Härtebestimmung des Wassers nach A. F. Boutron und F. H. Boudet[7]) beschreibt G. W. Kühl[8]). Der Apparat besteht aus einer flach gehaltenen Vorratsflasche mit durchbohrtem Halsstück, über das ein Gummiball geschoben wird. Die eigentliche Meßröhre ist mittels Normalschliffs derart in das Halsstück eingefügt, daß nur bei

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 94 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1909 (1940). — [2]) Analyst **54**, 650 (1929); vgl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — [3]) Chem. Ztg. **64**, 15 (1940). — [4]) Chem. Ztg. **63**, 336 (1939). — [5]) Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik (1925). — [6]) Chem. Ztg. **64**, 15 (1940). — [7]) A. Gärtner, Die Hygiene des Wassers, S. 815 (1915). — [8]) Chem. Ztg. **63**, 723 (1939).

bestimmter Stellung der Meßröhre Verbindung zwischen Vorratsflasche und Gummiball besteht. Durch Zusammendrücken des Balles gelangt die Maßflüssigkeit in die Röhre, wo sie sich automatisch auf Null einstellt. Das Original enthält zwei Abbildungen. Die Bezugsquelle des Apparates kann beim Verfasser (Dr. G. W. Kühl, Helmstedt) erfragt werden.

R. Strohecker.

Über die Ultraviolettspektren von Hefe- und Fleischextrakten berichtet J. Schormüller[1]). Hefekonzentrate verschiedener Herkunft zeigten im Ultraviolettspektrum ein charakteristisches Maximum, das bei 260 bis 262 mμ, und ein Minimum, das bei 233 bis 236 mμ lag. Als Urheber für diese Absorption wurden Hefenucleinsäure bzw. deren Pyrimidinspaltprodukte erkannt. Dagegen tritt der Gehalt der Extrakte an Vitamin B_1 und Vitamin B_2 nicht in Erscheinung. Bei Ultrafiltrations- und Dialysierversuchen wurde die niedrigmolekulare Fraktion als maximal absorbierend erkannt. Proteinartige Bestandteile und Hefegummi zeigten kein charakteristisches Spektrum. Erhitzen hat keinen Einfluß auf die Ausbildung des Spektrums. Im Gegensatz zu Hefeextrakten zeigten Fleischextrakte kein Absorptionsmaximum, was die Erkennung von Verschnitten mit Fleischextrakt ermöglicht. Daß das Spektrum des im Fleisch enthaltenen Lactoflavins nicht erkannt wird, rührt von der Maskierung durch andere Begleitstoffe her. Aus Fleischextrakt wurde Tetraacetylflavin rein dargestellt und spektrophotometrisch gekennzeichnet. R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten. Einen Beitrag zur Ranziditätsbestimmung in nahrungsgebundenen Fetten haben H. A. Schweigart und R. Heucke[2]) geliefert. Die Verfasser fanden, daß Fette in stofflich gemischten Nahrungsmitteln besonders bei hohen Eiweißgehalten nur nach Extraktion auf Ranzidität bzw. Peroxydigkeit geprüft werden können. Äther ist wegen seines schwankenden Peroxydgehaltes auch im sogenannten peroxydfreien Äther nicht anwendbar. Licht begünstigt die Peroxydigkeit des Äthers. Geeignet als Extraktionsmittel ist die bei 45° siedende Fraktion des Petroläthers. Wird die Extraktionstemperatur auf über 65° gesteigert, so tritt zusätzliche Peroxydigkeit auf. In eiweiß- und fetthaltigen Lebensmitteln wird das vorhandene Peroxyd zerstört. Schwierigkeiten bereitet die Ketonbestimmung in fetthaltigen Nahrungsmitteln wegen eines auftretenden Schaumes.

Gleichfalls einen Beitrag zum chemischen Nachweis des Verderbens von Speisefetten hat H. Beier[3]) geliefert. Es wird eine Methode zur Bestimmung der niedrigmolekularen flüchtigen, durch Dichromat-Schwefelsäure oxydierbaren Bestandteile der Speisefette beschrieben. 5,0 *g* des gut durchgemischten Fettes werden in ein Glasschälchen eingewogen. Dieses Schälchen wird in ein größeres Wägeglas eingestellt, ein Glasdreifuß darüber gesetzt und in diesen ein vorher sorgfältig mit Dichromat-Schwefelsäure gereinigtes und getrocknetes Schäl-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 79, 46 (1940). — [2]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 189 (1939). — [3]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 201 (1939).

chen eingesetzt. In diese Schale gibt man nun 1 *ccm* Dichromat-Schwefelsäure (0,5 *g* $K_2Cr_2O_7$ werden in einem 200 *ccm*-Meßkolben in 2 *ccm* Wasser unter Erwärmen gelöst, dann setzt man konz. Schwefelsäure zu, temperiert und füllt auf die Marke) und erwärmt das verschlossene Wägeglas 2 Stdn. in einem Brutschrank auf 60°. Dann nimmt man aus dem Brutschrank heraus, gibt in die Dichromat-Schwefelsäure 4 *ccm* destilliertes Wasser, läßt abkühlen und spült mit weiteren 20 *ccm* Wasser in einen Erlenmeyerkolben, gibt 1 *ccm* 5%ige KJ-Lösung zu und titriert nach 1 Min. den Jodüberschuß zurück. Der Blindversuch ist mehrfach auszuführen. Der Jodverbrauch wird mit dem Faktor der Thiosulfatlösung multipliziert und ergibt dann eine neue Zahl (RV = Reduktionsvermögen). Bei normalem Schweineschmalz beträgt diese RV-Zahl etwa 1. Wenn das Schmalz mit Zwiebeln oder dgl. behandelt ist, liegt der Wert höher (bis 2,0). Bei ranzigem Schmalz liegen die Werte gleichfalls höher. Bei normalen Pflanzenfetten und Speiseölen liegen die Werte unter 1,0. Verderben der Pflanzenöle und Speiseöle erhöht die Zahl etwas. Ferner hat der Verfasser die RV-Zahl von verschiedenen das Reduktionsvermögen bedingenden Stoffen untersucht.

Mit der Bestimmung flüchtiger Stoffe durch Oxydation mit Hypochloritlösung befassen sich W. Diemair, R. Strohecker und H. Keller[1]). Insonderheit für Fette und fetthaltige Lebensmittel wurde von den Verfassern eine Methode zur Bestimmung wasserdampfflüchtiger Stoffe durch Destillation und Titration des Destillates mittels 0,01 n-Hypochloritlösung ausgearbeitet. Die Destillation wird in der von R. Strohecker, R. Vaubel und H. Kirchberg[2]) angegebenen Apparatur ausgeführt. Die zu untersuchende Substanz wird in das Destillationsgefäß gebracht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. In 15 Min. sollen 30 *ccm* Destillat übergehen. 15 *ccm* des Destillates werden in einem 200 *ccm*-Jodzahlkolben mit 20 *ccm* 0,01 n-Hypochloritlösung versetzt und 15 Min. lang in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen setzt man 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 5 *ccm* 25%ige Salzsäure zu. Nach 2 Min. langem Stehen im Dunkeln titriert man den Jodüberschuß zurück. Der Jodverbrauch wird als Oxydationszahl ausgewertet.

R. Strohecker.

Preisausschreiben. Der Physikalische Verein in Frankfurt a. M. schreibt einen Preis in Höhe von 3000.— RM aus für Arbeiten über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, insbesondere an Spurenstoffen, jedoch unter möglichstem Ausschluß industrieller Verunreinigungen.

Die Arbeiten sollen bis zum 1. 7. 1944 beim Sekretariat des Physikalischen Vereins in Frankfurt a. M., Robert-Mayerstraße 2/4 eingegangen sein. Der Physikalische Verein behält sich das Recht vor, die eingegangenen Arbeiten geschlossen zu veröffentlichen, wodurch aber das Veröffentlichungsrecht der Autoren nicht beeinträchtigt wird. Der Preis kann auch geteilt vergeben und gegebenenfalls erhöht verden. R. Freseni us.

[1]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 615 (1939). — [2]) Diese Ztschrft. 110, 1 (1937).